SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 46

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard DOUHÉRET
Ingénieur Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION à l'ÉTUDE des AMINO 2-ÉTHANOLS N-SUBSTITUÉS IONISATION - STRUCTURE - COMPLEXES MÉTALLIQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juillet 1963 devant la Commission d'Examen

M. DUBOIS : *Président*

M. PARIAUD
Mlle DONDON
M. PARIS
} *Examinateurs*

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 46

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard DOUHÉRET
Ingénieur Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION à l'ÉTUDE des AMINO 2-ÉTHANOLS N-SUBSTITUÉS IONISATION - STRUCTURE - COMPLEXES MÉTALLIQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juillet 1963 devant la Commission d'Examen

M. DUBOIS : *Président*

M. PARIAUD
Mlle DONDON
M. PARIS
Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

FACULTE DES SCIENCES

M. REMY : Doyen

M. DUBOIS : Assesseur

M. ROQUES : Assesseur

PROFESSEURS

M.	DUBOIS Emmanuel	Physique
M.	HOVASSE Raymond	Zoologie
M.	RAMBAUD René	Chimie
M.	REMY Paul	Chimie
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle
M.	ROQUES Maurice	Géologie -Minéralogie
M.	LAPADU-HARGUES Pierre	Géologie - Minéralogie
M.	TRUFFAULT Robert	Chimie
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale - Zoologie
M.	RAOULT Gaston	Physique
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale - Botanique
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M.	KRASNER Marc	Algèbre Supérieure
M.	AVAN Louis	Physique Expérimentale
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques
Melle	BERTHET Ginette	Physique
M.	LOISEAU Jean	Botanique
M.	PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique

PROFESSEUR ASSOCIE

M.	BALANZAT Manuel	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme	AVAN Madeleine	Physique
M.	de PUYTORAC Pierre	Biologie - Zoologie
M.	COMBE René	Physique
M.	BAILLAUD	Botanique
M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale
Melle	DONDON Marie-Louise	Chimie-Physique
M.	SAUREL Jean	Physique
M.	VESSIERE Roger	Chimie
M.	GUILLAUME Marcel	Mathématiques

UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

FACULTE DES SCIENCES

M. KEMY : Doyen

M. INGRIS : Assesseur

M. ROQUES : Assesseur

PROFESSEURS

M.	DUCLAUX Jacques	Physique
M.	MOYSES Henri	Géologie
M.	GAGNEUX Noël	Chimie
M.	KEMY Paul	Chimie
M.	BRUNEL Georges	Chimie - Minéralogie
M.	ROQUES Marcel	Géologie - Paléontologie
M.	LAFFONT-BARBEYRAC Pierre	Chimie - Minéralogie
M.	THEVENOT Robert	Chimie
M.	BETTE Pierre	Géologie Animale - Zoologie
M.	BAUDOT Gérard	Physiologie Végétale - Botanique
M.	CHALAMET Paul	
M.	[illegible]	Chimie - Physique
M.	MERCIER Pierre	Chimie - Physique
M.	AVAN Louis	Physiologie Animale
M.	DEMOUGIN Pierre	Mathématiques
Mlle	BERTHET Odette	
M.	LOISEAU Jean	Géologie
M.	FARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique

PROFESSEUR ASSOCIE

M.	GALLIMARD Marcel	Mathématiques

PROFESSEURS HONORAIRES

M.	AVAN Benjamin	Géologie
M.	de DUTTOUS Pierre	Zoologie
M.	CHOUARD Pierre	Physique
M.	BAILLAUD	Physique
M.	PERRIER Jean-Marie	Géologie
M.	DEBAT Jean	Physiologie Animale
M.	DEBRAY Pierre	Chimie-Physique
Mlle	DEBRON Marie-Louise	Géologie
M.	BRUNET Jean	Géologie
M.	VERNET Marcel	Mathématiques
M.	GUILLAUME Marcel	

MAITRES DE CONFERENCES

M.	BATHIER Marcel	Physique
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	PHAM Tan Hoang	Mathématiques
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	HENNEQUIN Paul	Mathématiques
M.	THOMAS Jean	Physique
M.	ROCHE Jean-Etienne	Physique
M.	BEN-AÏM Roger	Chimie
M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques

A mes Parents

A mon Maître
Monsieur le Professeur J.C. PARIAUD

A ma Famille et à mes Amis

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique I de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand sous la direction de Monsieur le Professeur J.C. PARIAUD. Je me fais un devoir d'exprimer la très vive reconnaissance que j'éprouve à son égard pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu y porter, la confiance dont il n'a cessé de m'honorer, ainsi que la formation scientifique que j'espère avoir acquise grâce aux conseils qu'il m'a prodigués.

Il m'est agréable de remercier également Mademoiselle M.L. DONDON, Professeur à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, qui n'a pas hésité, au début de ce travail, à mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire, et dont les conseils et encouragements m'ont toujours été par la suite d'un précieux réconfort.

Que Monsieur le Professeur E. DUBOIS qui a bien voulu accepter de présider ce Jury trouve ici l'expression de ma très respectueuse gratitude. Monsieur le Professeur R. PARIS a bien voulu se joindre aux membres de ce Jury et apporter ainsi la la caution de sa haute autorité scientifique dans l'examen du présent travail. Nous l'en remercions vivement.

Ces recherches ont pu être poursuivies grâce à l'appui matériel important du Centre National de la Recherche Scientifique, à qui j'adresse mes remerciements en les personnes de ses Directeurs successifs, Messieurs COULOMB et JACQUINOT. Je prie également Monsieur le Professeur J. BARRIOL, mon Parrain de Recherches, d'accepter l'expression de ma profonde reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES AMINO 2-ETHANOLS N-SUBSTITUES :
IONISATION - STRUCTURE - COMPLEXES METALLIQUES

INTRODUCTION

Les amino-éthanols possèdent, dans leur molécule, des groupements fonctionnels antagonistes, l'un amine, basique, l'autre alcool, acide. Ils présentent ainsi quelque analogie avec les amino-acides, dont certains peuvent être représentés par le schéma dipolaire limite. La différence essentielle entre ces deux groupes réside dans l'influence du groupement carbonyle sur le groupement commun OH et la modification considérable du caractère protogène qui en découle. Si le schéma AH^{+} représente la limite de l'attraction de l'atome d'N sur le proton, il n'est pas impensable d'admettre une modification non négligeable de la répartition électronique qui se traduirait par la formation d'un hétérocycle à liaison labile entre l'atome d'N et celui d'H.

De telles interactions sont essentiellement dues au caractère hétéropolaire de la molécule libre. Celui-ci est incontestablement modifié par l'existence d'autres molécules dipolaires voisines. Le solvant apparaît donc essentiel dans le problème de la modification des structures. Il est partiellement caractérisé par sa constante diélectrique.

En dehors du solvant lui-même, susceptible de modifier les énergies échangées entre les atomes d'azote et d'oxygène par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène :

il est aisé d'admettre que ces échanges seront favorisés ou défavorisés, et en tout état de cause modifiés si l'atome d'hydrogène peut être remplacé par un autre atome ou ion électrophile. Ce serait l'origine de chélates métalliques :

Enfin, si les électrons partiellement libres de l'atome d'azote peuvent participer à une liaison quelconque avec l'atome d'hydrogène, ils peuvent également être échangés avec un atome ou un ion totalement libre par rapport aux atomes d'oxygène ou d'azote de la molécule d'amino-alcool. Là serait l'origine de complexes analogues à ceux formés à partir de la molécule d'ammoniac

Chélates métalliques et autres composés de coordination d'amino-acides et diamines ont été fréquemment mis en évidence, généralement en milieu aqueux. Dans le domaine des amino-alcools, un petit nombre de travaux mettant l'accent sur la similitude réactionnelle entre amino-alcools et amines, semblent indiquer que le groupement hydroxyle ne modifie pas le comportement de l'amine. Cependant FLANNERY[1] et KIRSON[2] ont émis l'hypothèse que dans des conditions expérimentales bien déterminées, par exemple en milieu organique, le groupement hydroxyle ne resterait plus inactif ; à l'appui de cette hypothèse, on trouve des résultats analytiques de HEIN et BEERSTECHER[3]. De récents travaux de PARIAUD et ses collaborateurs[4,5,6]

concernant les pyridine-alcools, établissent sans ambiguïté l'existence, en solution aqueuse, de composés chélatés formés à partir de l'ion négatif, et ce, en présence de plusieurs ions métalliques.

Ce travail a pour but d'expliciter le rôle de la fonction alcool dans la famille des amino 2-éthanols N-substitués.

Le chapitre I est consacré à une étude générale de ces amino-éthanols en milieu polaire et non polaire. On a calculé leurs constantes d'ionisation thermodynamiques et essayé d'établir leur structure (associations intermoléculaires, liaisons hydrogène) grâce à l'absorption lumineuse dans le domaine infra-rouge, la cryométrie et la mesure des moments dipolaires.

Le chapitre II est réservé à l'étude des complexes métalliques des ions cuivre (II) et zinc (II). En milieu aqueux, on a pu mettre en évidence des complexes formés à partir de la molécule neutre. En milieu organique apparaissent des complexes, mais également des chélates formés à partir de l'ion négatif.

Ainsi la structure de ces amino-éthanols a-t-elle pu être envisagée en tenant compte de la variation des substituants à l'azote, du milieu dans lequel ils étaient dissous, et de la présence de cations métalliques dans la solution.

CHAPITRE I

LES AMINO 2-ETHANOLS N-SUBSTITUES

PROPRIETES GENERALES

A - GENERALITES

L'étude portera sur quelques amino-alcools dérivés de l'amino 2-éthanol :

$$CH_2OH\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

On peut séparer les dérivés substitués en trois groupes principaux :

a) - substitution sur le groupement CH_2 :

$$CH_2OH - \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}} - NH_2$$

Certains de ces composés ont été étudiés par GLASSTONE et SCHRAM[7], ainsi que par BATES et HETZER[8]

b) - substitution sur le groupement CH_2OH :

$$OH - \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}} - CH_2 - NH_2$$

c) - substitution sur le groupement NH_2 :

Ces amino-éthanols N-substitués,

$$CH_2OH - CH_2 - N \begin{matrix} \diagup R_1 \\ \diagdown R_2 \end{matrix}$$

ont retenu notre attention. Ils peuvent être mono- ou disubstitués et, dans ce cas, symétriques ou asymétriques. Pour éviter de trop grandes complications, nous avons renoncé à toute substitution supplémentaire sur les groupements CH_2 et CH_2OH.

Le tableau I rassemble les produits étudiés, R_1 (ou R_2) pouvant être les groupements méthyle, éthyle, hydroxyéthyle et phényle.

Ces amino-alcools n'ont pas été préparés au laboratoire. Ils s'obtiennent généralement par action de l'oxyde d'éthylène ou des halohydrines sur les amines correspondantes. Les produits commerciaux utilisés ont été purifiés, soit par rectification sous vide ou à la pression atmosphérique, dans le cas des liquides, soit par recristallisation dans un solvant approprié pour les solides.
Les constantes physiques obtenues pour les produits purifiés sont comparées à celles fournies précédemment[9, 10].
Elles sont en bon accord avec ces dernières. Ces données figurent dans les tableaux II a et II b,

TABLEAU I

$CH_2OH-CH_2-NH_2$	Amino 2-éthanol	(AE)
$CH_2OH-CH_2-N(CH_3)H$	Méthylamino 2-éthanol	(MAE)
$CH_2OH-CH_2-N(CH_3)_2$	Diméthylamino 2-éthanol	(DMAE)
$CH_2OH-CH_2-N(C_2H_5)H$	Ethylamino 2-éthanol	(EAE)
$CH_2OH-CH_2-N(C_2H_5)_2$	Diéthylamino 2-éthanol	(DEAE)
$CH_2OH-CH_2-N(CH_2-CH_2OH)H$	Ethylolamino 2-éthanol (hydroxyéthylamino 2-éthanol)	(HEAE)
$CH_2OH-CH_2-N(CH_2-CH_2OH)_2$	Diéthylolamino 2-éthanol (dihydroxyéthylamino 2-éthanol)	(DHEAE)
$CH_2OH-CH_2-N(CH_2-CH_2OH)CH_3$	Méthyl, éthylolamino 2-éthanol (méthyl, hydroxyéthylamino 2-éthanol)	(MHEAE)
$CH_2OH-CH_2-N(C_6H_5)H$	Phénylamino 2-éthanol	(PAE)
$CH_2OH-CH_2-N(C_6H_5)C_2H_5$	Phényl, éthylamino 2-éthanol	(PEAE)
$CH_2OH-CH_2-N(C_6H_5)CH_2-CH_2OH$	Phényl, éthylolamino 2-éthanol (phenyl, hydroxyéthylamino 2-éthanol)	(PHEAE)

TABLEAU II a

Amino-alcools	Etat physique	Poids mol.	Solubilités		
			eau	Ethanol	Divers
$-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$	Liq. inc.	61,084	oo	oo	Sol. MeOH, Ac, $CHCl_3$, Di Peu sol. Et_2O, ⬡
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}$	Liq. inc.	75,110	oo	oo	Sol. MeOH, Ac, Di. oo Et_2O
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$	Liq. inc.	89,136	oo	oo	Sol. MeOH, Ac, Di oo Et_2O
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\H\end{smallmatrix}$	Liq. inc.	89,136	Très sol.	Très sol.	Sol. MeOH, Ac, Di Très sol. Et_2O
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	Liq. inc.	117,188	Sol.	Sol.	Sol. MeOH, Ac, Di Sol. Et_2O, ⬡
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\H\end{smallmatrix}$	Liq. inc.	105,136	oo	oo	Sol. MeOH, Ac, Di T.p.s. Et_2O, ⬡
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$	Liq. inc.	149,188	oo	oo	Sol. MeOH, Ac, Di T.p.s. Et_2O, ⬡
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\CH_3\end{smallmatrix}$	Liq. inc.	119,162	oo	oo	Sol. MeOH, Ac, Di T.p.s. Et_2O, ⬡
$-N\begin{smallmatrix}⬡\\H\end{smallmatrix}$	Liq. inc.	137,176	Peu sol.	Sol.	Sol. MeOH, Ac, Di Sol. Et_2O, $CHCl_3$
$-N\begin{smallmatrix}⬡\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	Sol. blanc	165,238	Insol.	Sol.	Sol. MeOH, Ac, Di Sol. ⬡, Et_2O
$-N\begin{smallmatrix}⬡\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	Sol. blanc	181,238	Peu sol.	Sol.	Sol. MeOH, Ac, Di Sol. Et_2O, ⬡

TABLEAU II b

amino-alcools	Pt d'ébull. °C)		F(°C)		
	Litt.	Exp.	Litt.	Exp.	
$-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$	$172{,}2$ (171_{757})	$169\text{-}170_{735}$	10,58	-	. . .
$-N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$	159_{747} ($64\text{-}65_{12}$)	$76\text{-}77_{26}$	-	-	. . .
$-N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	135_{758}	$133\text{-}134_{735}$	-	-	. . .
$-N\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}$	$167\text{-}169_{751}$ ($169\text{-}170$)	$165{,}5\text{-}166_{722}$	-	-	. . .
$-N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$	163 ($42\text{-}44_{8}$)	$160\text{-}160{,}5_{730}$	-	-	. . .
$-N\begin{matrix}C_2H_4OH\\H\end{matrix}$	268 ($217\text{-}18_{150}$)	-	28	-	. . .
$-N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{matrix}$	$277\text{-}279_{150}$	-	21-22	-	. . .
$-N\begin{matrix}C_2H_4OH\\CH_3\end{matrix}$	$266\text{-}248_{747}$	244_{730}	-	-	. . .
$-N\begin{matrix}\varphi\\H\end{matrix}$	286	$155\text{-}156_{10}$	-	-	. . .
$-N\begin{matrix}\varphi\\C_2H_5\end{matrix}$	-	-	-	-	. . .
$-N\begin{matrix}\varphi\\C_2H_4OH\end{matrix}$	228_{15}	-	-	-	. . .

TABLEAU II b

	Indices de rep.		Densités	
	Litt.	Exp.	Litt.	Exp.
. . . .	$1,4539^{25}_{D}$	$1,4531^{25}_{D}$	$1,0180^{20}_{4}$	$1,0122^{25}_{4}$
. . . .	$1,4385^{20}_{D}$	$1,4377^{25}_{D}$	$0,937^{20}_{4}$	$0,9386^{25}_{4}$
. . . .	$1,43^{20}_{D}$	$1,4279^{25}_{D}$	$0,8866^{20}_{4}$	$0,8842^{25}_{4}$
. . . .	$1,444^{20}_{D}$	$1,4393^{25}_{D}$	$0,914^{20}_{4}$	$0,9143^{25}_{4}$
. . . .	$1,4400^{25}_{D}$	$1,4396^{25}_{D}$	$0,8598^{25}_{4}$	$0,8809^{25}_{4}$
. . . .	$1,4776^{20}_{D}$	$1,4764^{25}_{D}$	$1,0966^{20}_{4}$	$1,0975^{25}_{4}$
. . . .	1,4852	$1,4822^{25}_{D}$	$1,1242^{20}_{4}$	$1,1253^{25}_{4}$
. . . .	1,4678	$1,4683^{25}_{D}$	$1,0377^{20}_{4}$	$1,0397^{25}_{4}$
. . . .	-	$1,5753^{25}_{D}$	$1,110^{0}_{4}$	$1,0951^{25}_{4}$
. . . .	-	-	-	-
. . . .	-	-	-	-

B - CONSTANTES D'IONISATION DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

La constante d'ionisation traduit la liberté du proton dans une molécule acide. L'une et l'autre sont donc sans nul doute affectées par une quelconque modification structurale.

La connaissance et la comparaison des constantes d'ionisation des groupements fonctionnels amine et alcool des divers corps envisagés peuvent être des moyens d'étude des modifications de structure dues aux attractions et répulsions intra- ou intermoléculaires, en tenant compte du rôle du solvant.

La potentiométrie est une des techniques expérimentales conduisant aux valeurs des constantes d'ionisation. Elle n'est pas toujours utilisable.

I - FONCTION AMINE

La molécule neutre d'un amino-éthanol N-substitué $CH_2OH-CH_2-N\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\end{smallmatrix}$ est représentée par AH et l'acide conjugué par AH_2^+. A^- représentera l'ion obtenu à partir de AH, si le proton du groupement hydroxyle est libéré.

La constante d'ionisation correspondant à l'acide conjugué AH_2^+ est :

$$k_{AH_2^+} = \frac{[AH] \cdot [H^+]}{[AH_2^+]} \qquad (1)$$

$$pk_{AH_2^+} = pH + \log \frac{[AH_2^+]}{[AH]} \qquad (2)$$

$$pk_{AH_2^+} = pH + \log \frac{(AH_2^+) \cdot f_{AH_2^+}}{(AH) \cdot f\ AH} \qquad (3)$$

On prendra comme système de référence $f_{AH} = 1$; on utilisera les équations de DEBYE et HUCKEL pour calculer $\log f_{AH_2^+}$.

On distinguera les constantes d'ionisation apparente

$$pk'_{AH_2^+} = pH + \log \frac{(AH_2^+)}{(AH)} \qquad (4)$$

et vraie

$$pk_{AH_2^+} = pH + \log \frac{(AH_2^+)}{(AH)} + \log f_{AH_2^+} \qquad (5)$$

Lorsqu'on fait intervenir le solvant (pur ou mixte), deux autres équilibres peuvent être envisagés (BELL[11])

$$AH_2^+ + XH \rightleftharpoons XH_2^+ + AH$$

$$k^a_{AH_2^+} = \frac{[XH_2^+] \cdot [AH]}{[AH_2^+]} \qquad (6)$$

$$AH + XH \rightleftharpoons AH_2^+ + X^-$$

La constante d'ionisation basique est alors :

$$k^b_{AH} = \frac{[AH_2^+] \cdot [X^-]}{[AH]} \qquad (7)$$

Les deux constantes $k^a_{AH_2^+}$ et k^b_{AH} sont d'ailleurs reliées, selon l'équation :

$$k^a_{AH_2^+} \cdot k^b_{AH} = K^S_{XH} \qquad (8)$$

K^S_{XH} représentant la constante d'autoprotolyse du solvant XH

$$pk^a_{AH_2^+} + pk^b_{AH} = pK^S_{XH} \qquad (9)$$

Méthodes potentiométriques

Deux méthodes potentiométriques ont été utilisées pour la détermination des constantes d'ionisation du groupement fonctionnel amine, qui diffèrent essentiellement sur le plan expérimental, par la nature de l'électrode de référence employée. Elles sont en rapport avec le solvant envisagé.

Dans la première méthode, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé ; elle a servi en milieu aqueux. Dans la seconde, l'électrode de référence est une électrode au chlorure d'argent ; elle permet d'effectuer des mesures, en milieu aqueux et en milieux hydro-organiques, eau-dioxane, eau-acétone, eau-éthanol. L'électrode de mesure est, dans les deux cas, une électrode de verre.

La polarité du milieu, grande pour l'eau, diminue en même temps que croît le pourcentage en solvant organique. Elle devient faible dans les mélanges riches en dioxane notamment.

a) - En milieu aqueux

La pile employée était la suivante

Electrode de verre	$AH\ (m_1),\ AH_2^+\ (m_2)$	Electrode au calomel saturé	(I)

La solution contient initialement AH et un excès d'acide minéral ; elle est dosée par la potasse. (DOLE[12] a fait remarquer que les ions K^+ ne donnent pas lieu, surtout en milieu alcalin, à de fausses évaluations de pH, fréquemment observées en présence d'ions Na^+).

Les mesures électrométriques étaient réalisées à l'aide d'un millivoltmètre électronique Tacussel S 3. La précision des mesures est de 0,5 mV, ou approximativement 0,01 unité pH. Les solutions sont dosées sous atmosphère d'azote dans un récipient thermostaté grâce à une double enveloppe dans laquelle circule l'eau d'un thermostat. La température est maintenue à 25,0 ± 0,1° C.

La solution de potasse est introduite dans le mélange, grâce à une burette de précision (10^{-2} cm^3) ; Cette solution est préparée sous azote et conservée à l'abri de toute carbonatation. Plusieurs dosages sont réalisés à forces ioniques différentes grâce à l'introduction préalable de chlorure de potassium pur.

Les solutions aqueuses de corps organiques ont été préparées par pesée dans de l'eau bidistillée.

Le tarage du millivoltmètre était fait avec les tampons indiqués par BATES[13], en particulier la solution de phtalate acide de potassium (pH = 4,005) et celle de phosphates monopotassique et disodique (pH = 6,88).

J. BJERRUM[14] a utilisé pour le calcul des constantes d'ionisation de certains corps organiques, en particulier l'éthylène-diamine, une méthode analogue à la "fonction de formation" que nous développerons à propos des complexes métalliques des amino 2-éthanols.

$$AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+$$

$$pk'^{a}_{AH_2^+} = pH + \log \frac{(AH_2^+)}{(AH)} \qquad (4)$$

Soient :

c_A : la concentration totale en corps organique.

c_S : la concentration des ions H^+ liés au corps organique.

$\bar{n}_A$: le nombre moyen d'ions H^+ liés à AH.

$$c_A = (AH) + (AH_2^+) \qquad (10)$$

$$c_S = (AH_2^+) \qquad (11)$$

$$\bar{n}_A = \frac{c_S}{c_A} = \frac{(AH_2^+)}{(AH) + (AH_2^+)} \qquad (12)$$

$$\bar{n}_A = \frac{1}{1 + \frac{k'^{a}_{AH_2^+}}{(H^+)}} = \frac{(H^+)}{(H^+) + k'^{a}_{AH_2^+}} \qquad (13)$$

$$pk'^{a}_{AH_2^+} = pH + \log \frac{\bar{n}_A}{1 - \bar{n}_A} \qquad (14)$$

c_A est connu ; c_S peut être déterminé à partir de l'équation de neutralité électrique de la solution :

$$(H^+) + (AH_2^+) + (K^+) = (OH^-) + (Cl^-) \qquad (15)$$

(Cl^-) correspondant à HCl, acide minéral en excès, et à KCl.

$$c_S = (AH_2^+) = (OH^-) + (Cl^-) - (H^+) - (K^+) \quad (16)$$

(Cl^-) et (K^+) sont connus si la dissociation est totale ; la connaissance du pH permet de calculer $[H^+]$ et $[OH^-]$. On peut ainsi calculer une valeur approximative $([H^+] \neq (H^+))$ de c_S, de $\bar{n}_A$ et $pk'^{a}_{AH_2^+}$.

Plusieurs dosages fournissent des valeurs de $pk'^{a}_{AH_2^+}$, à plusieurs forces ioniques. L'extrapolation à force ionique nulle correspondra à $pk^{a}_{AH_2^+}$, valeur vraie de la constante d'ionisation. Le calcul de log $f_{AH_2^+}$ donnerait la valeur constante de $pk^{a}_{AH_2^+}$ si $[H^+]$ était, dans les conditions opératoires, égale à (H^+).

La fonction $pk'^{a}_{AH_2^+} = f(\sqrt{I})$, correspond graphiquement à une droite caractérisée par une certaine pente, positive dans le cas de nos produits (fig. 1).

Nous avons également calculé les valeurs de $pk'^{a}_{AH_2^+}$ relatives à plusieurs concentrations c_1, c_2 ... d'amino-alcools, chacune de ces concentrations étant caractérisée par une série de mesures à plusieurs forces ioniques. Les points obtenus par extrapolation à force ionique nulle correspondent aux valeurs $pk^{a}_{AH_2^+} = f(\sqrt{I})$, pour peu que la concentration en corps organique ne soit pas trop faible.

Les valeurs de $pk'^{a}_{AH_2^+}$ pouvaient aussi être calculées sans erreurs notables, d'après la formule d'HENDERSON :

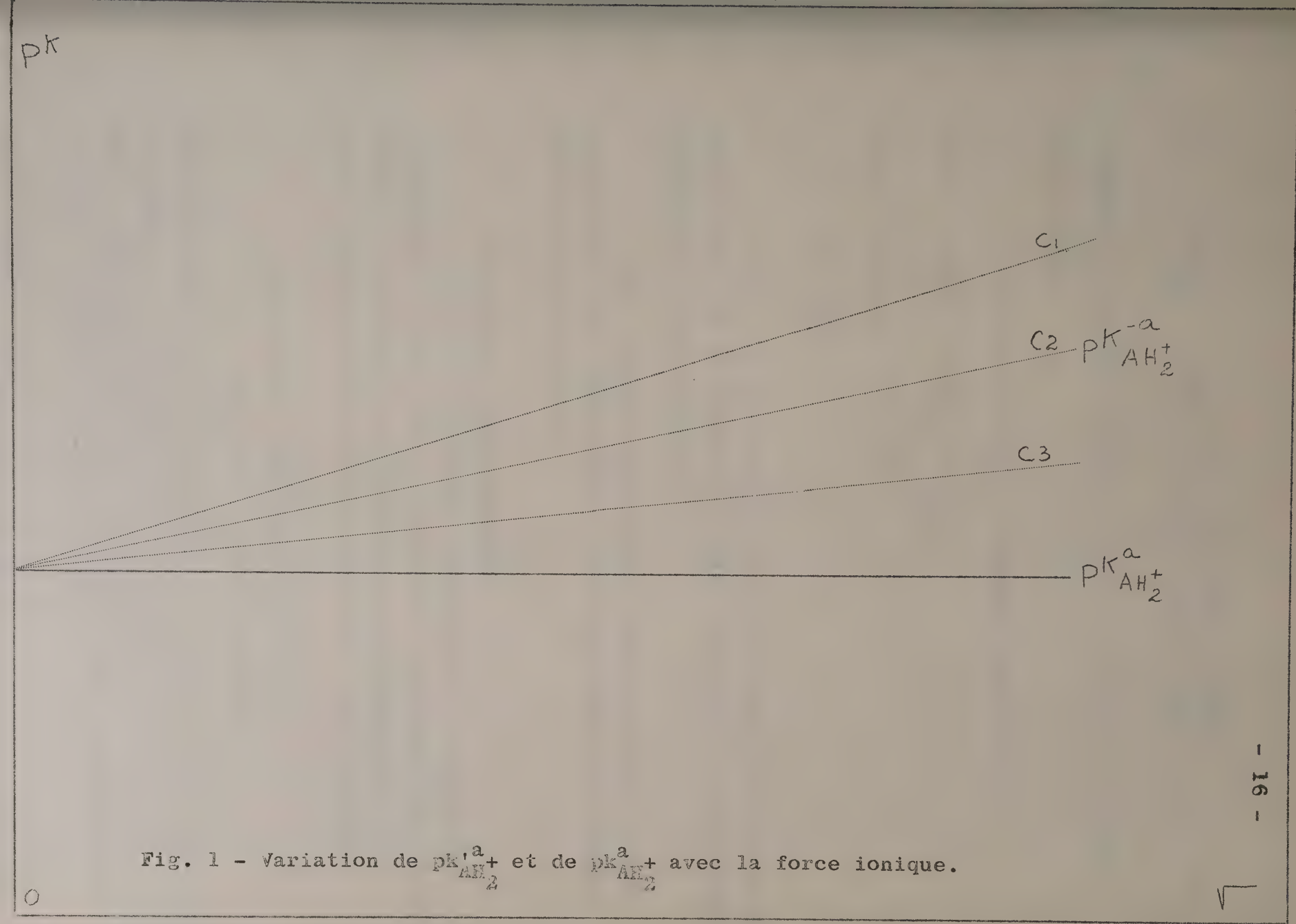


Fig. 1 - Variation de $pk'^{a}_{AH_2^+}$ et de $pk^{a}_{AH_2^+}$ avec la force ionique.

$$pk'^{a}_{AH_2^+} = pH_{\frac{1}{2}n} + \log \frac{\frac{c}{2} - (H^+) + (OH^-)}{\frac{c}{2} + (H^+) - (OH^-)} \qquad (17)$$

c exprimant la concentration, $pH_{\frac{1}{2}n}$ étant le pH de la demi-neutralisation.

Les solutions sont préparées comme suit :

40 cm^3 AH $\frac{M}{100}$ (ou $\frac{M}{200}$, ou $\frac{M}{300}$)

5 cm^3 KCl 2 M, M, $\frac{M}{2}$ ou $\frac{M}{4}$

5 cm^3 HCl $\frac{M}{20}$

On titre par KOH $\frac{M}{5}$. Sur les courbes potentiométriques (exemple fig. 2) on observe un point d'inflexion correspondant au dosage de l'acideminéral.

Les résultats sont donnés dans la colonne I des tableaux III à V, pages 23-28, à côté des résultats obtenus en milieu hydro-organique.

b) - <u>En milieu hydro-organique</u>

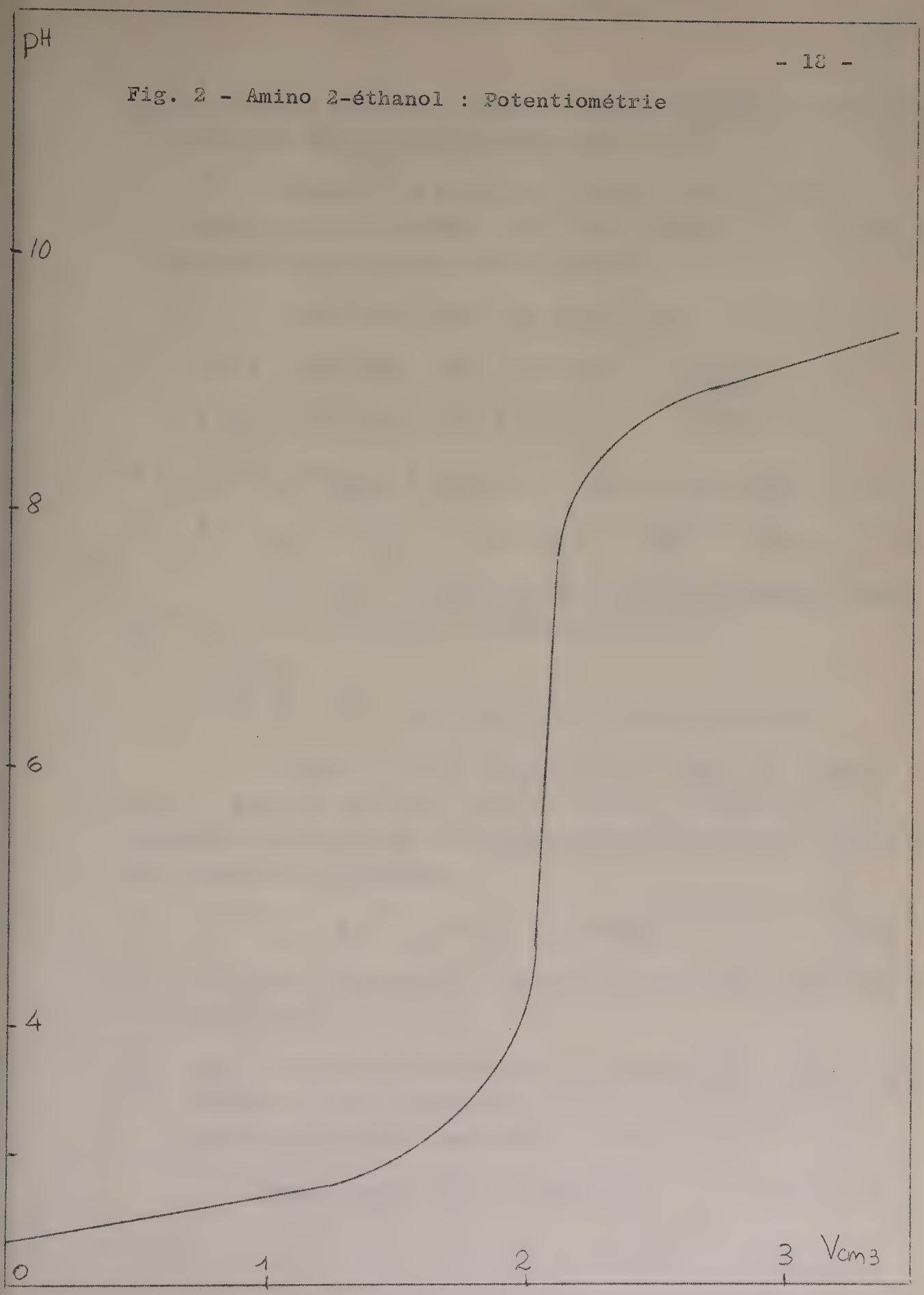
On s'est longtemps interrogé sur la valeur de l'électrode de verre comme indicatrice de pH dans les milieux mixtes ou non aqueux. On reconnaît actuellement que les valeurs obtenues sont correctes, quel que soit le milieu.

Les mesures effectuées avec la pile

$$H_2 \mid H^+ \ldots Cl^- \mid AgCl\text{-}Ag$$

présenteraient un avantage certain, en milieux hydro-organiques, par rapport à la méthode potentiométrique à l'électrode de verre. Mais l'emploi de l'électrode à hydrogène est la source de nombreuses difficultés et mêmes impossibilités expérimentales

Fig. 2 - Amino 2-éthanol : Potentiométrie



(stabilisation lente des mesures électrométriques, possibilité de réduction des corps organiques, etc...).

Suivant les résultats obtenus par J.P. MOREL, P. SEGUELA et J.C. PARIAUD (15), on a remplacé l'électrode à hydrogène par une électrode de verre.

Considérons donc les deux piles :

$$Pt, H_2 \mid HCl\ (m),\ XH \mid AgCl\text{-}Ag \qquad (II\text{-}1)$$

$$Verre \mid HCl\ (m),\ XH \mid AgCl\text{-}Ag \qquad (III\text{-}1)$$

$$E = E_{Ag} - E_H = (E^\circ_{Ag} - k \log a_{Cl^-}) - (E^\circ_H + k \log a_{H^+}) \qquad (18)$$

$$E' = E_V - E_{Ag} = -(E^\circ_{Ag} - k \log a_{Cl^-}) + (E^\circ_V + k' \log a_{H^+}) \qquad (19)$$

Pour que l'électrode de verre ait le même comportement qu'une électrode à hydrogène, il faut :

- que $k = k'$
- que E°_V = Cte, quel que soit le milieu étudié.

C'est ce qu'ont démontré J.P. MOREL, P. SEGUELA et J.C. PARIAUD (op.cit), qui ont relié le potentiel E_V au potentiel théorique E_H que donnerait dans les mêmes conditions une électrode à hydrogène :

$$E_H = -\ a\ (E_V - E_R) + E'_H \qquad (20)$$

a : coefficient numérique, propre à l'électrode, très voisin de l'unité.

E_R : terme correctif de référence, permettant de tenir compte des variations d'étalonnage de l'électrode de verre. C'est le potentiel que donne la pile :

$$Verre \mid HCl\ \ 0{,}1\ N \mid AgCl\text{-}Ag \qquad (III\text{-}2)$$

E'_H est le potentiel de la pile :

$$Pt, H_2 \mid HCl \quad 0,1\ N \mid AgCl\text{-}Ag \qquad (II\text{-}2)$$

Il faut également admettre, et ceci a été démontré par ailleurs, que la courbe d'étalonnage $E_{H_2} = f\ (E_{verre})$ reste valable lorsque l'acide chlorhydrique est remplacé par des acides organiques. Nous verrons que pour les produits étudiés, les résultats obtenus par les deux méthodes sont voisins aux erreurs d'expérience près, ce qui nous convaincra de la véracité de cette hypothèse.

Nous avons appliqué cette méthode, à nos produits, en différents milieux hydro-organiques : eau-dioxane, eau-acétone, eau-éthanol.

$$AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+$$

On utilise alors la pile :

$$Verre \mid AH\ (m_1 \text{ dans } XH),\ AH_2^+\ Cl^-\ (m_2 \text{ dans } XH) \mid AgCl\text{-}Ag \qquad (III\text{-}3)$$

$$E = E_\circ - \frac{RT}{F} \operatorname{Log}\ (H^+)\ .(Cl^-) \qquad (21)$$

En introduisant la valeur de $k^a_{AH_2^+}$ (équation 1)

$$E = E_\circ - \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{(Cl^-)\ (AH_2^+)}{(AH)} - \operatorname{Log} k^a_{AH_2^+} \qquad (22)$$

on obtient finalement :

$$\frac{(E - E_\circ)\ F}{2,303\ RT} + \log \frac{m_{AH_2^+} \cdot m_{Cl^-}}{m_{AH}} = pk^a_{AH_2^+} - \log \frac{f_{AH_2^+} \cdot f_{Cl^-}}{f_{AH}} \qquad (23)$$

m : molalité

f : facteur d'activité

En extrapolant jusqu'à force ionique nulle, $\log \frac{f_{AH_2^+} \cdot f_{Cl^-}}{f_{AH}}$ devient nul et l'on obtient la valeur vraie $pk^a_{AH_2^+}$.

$$m_{AH} = m_1 + m_{H^+} \quad (24)$$

$$m_{AH_2^+} = m_2 - m_{H^+} \quad (25)$$

$$m_{Cl^-} = m_2 \quad (26)$$

Comme on ne connaît pas m_{H^+}, on opère par approximations successives, en continuant les extrapolations jusqu'à ce que l'on obtienne une valeur constante pour $pk^a_{AH_2^+}$.

La constante basique pk^b_{AH} se déduit de l'équation (9). Les valeurs de pK^S_{XH} ont été fournies par :

R. ARNAUD et J.C. PARIAUD[16], HARNED et FALLON[17] pour les mélanges eau-dioxane ; R. ARNAUD et J.C. PARIAUD (loc. cit.) pour les mélanges eau-acétone ; R. ARNAUD et J.C. PARIAUD (loc. cit.), GUTBEZAHL et GRÜNWALD[18] pour les mélanges eau-éthanols.

Les valeurs attribuées aux potentiels standards E°_{Ag} sont fournies par :

H.S. HARNED et B. OWEN[19] en milieu eau-dioxane ;
IZMAILOV et ZABARA[20], FEAKINS et FRENCH[21],
J.P. MOREL et J.C. PARIAUD[22] en milieu eau-acétone ;
BUTLER et ROBERTSON[23], HARNED et EHLERS[24], HARNED et CALMON[25], HARNED et ALLEN[26], TANIGUCHI et JANZ[27],
P. SEGUELA et J.C. PARIAUD[28] en milieu eau-éthanol.

Les solutions d'amino-alcools dans le solvant, ou le mélange de solvants XH, étaient préparées par pesée dans des fioles jaugées. Elles étaient sensiblement 0,003 à 0,006 M en corps organiques et 0,0025 à 0,005 M en acide minéral, HCl, selon les dilutions.

Le dioxane avait été purifié par passage pendant 24 h sur soude en pastilles, suivi d'une ébullition à reflux. Après filtration, il était placé sur sodium, porté à ébullition jusqu'à ce que le sodium fonde en donnant des boules brillantes. Le dioxane était ensuite distillé et fractionné.

L'acétone employée est un produit pur, rectifié avant emploi sur P_2O_5.

L'éthanol a été distillé sur sodium.

L'électrode AgCl-Ag a été préparée suivant la méthode de CARMODY[29] par dépôt électrolytique d'argent sur fil de platine. Le dépôt était effectué par électrolyse sous 1 milliampère pendant 6 heures, dans une solution de cyanure double d'argent et de potassium. On le recouvre d'une pellicule d'AgCl par électrolyse dans un bain d'HCl 0,1 N pendant 1 heure sous 2 milliampères.

Les mesures de pH sont toujours faites à 25,0 ± 0,1° C.

Interprétation des résultats

On envisagera :

- Le rôle des différents substituants sur la force basique.
- L'évolution des constantes d'ionisation avec la variation de polarité des solvants utilisés.

Résultats

TABLEAU III a - $pk^{a}_{AH_2^+}$ dans eau-dioxane

% poids XH / Am.Alc.	0		20,0	45,0	70,0	82,0
	Verre	AgCl				
$-N\langle^{H}_{H}$	9,46	9,50	9,50	9,39	9,65	10,85
$-N\langle^{CH_3}_{H}$	9,77	9,77	9,80	9,67	9,80	11,02
$-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$	9,21	9,26	9,21	9,01	9,05	10,00
$-N\langle^{C_2H_5}_{H}$	9,85	9,85	9,87	9,77	9,87	11,10
$-N\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	9,70	9,80	9,80	9,50	9,55	10,18
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{H}$	8,89	8,86	8,77	8,79	9,10	10,31
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{C_2H_4OH}$	7,86	7,98	7,91	7,86	8,03	9,13
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{CH_3}$	8,55	8,59	8,56	8,40	8,59	9,60
$-N\langle^{C_6H_5}_{H}$	4,19	4,25	4,09	3,80	3,61	4,51
$-N\langle^{C_6H_5}_{C_2H_5}$	5,85	5,69	5,36	4,74	4,15	4,75
$-N\langle^{C_6H_5}_{C_2H_4OH}$	4,17	4,25	4,04	3,64	3,41	4,35

TABLEAU III b - pk^{b}_{AH} dans eau-dioxane

% poids XH / Am.Alc.	0		20,0	45,0	70,0	82,0
	Verre	AgCl				
$-N\langle^{H}_{H}$	4,54	4,50	5,14	6,35	8,25	-
$-N\langle^{CH_3}_{H}$	4,23	4,23	4,84	6,07	8,10	-
$-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$	4,79	4,74	5,43	6,73	8,85	-
$-N\langle^{C_2H_5}_{H}$	4,15	4,15	4,77	5,97	8,03	-
$-N\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	4,30	4,20	4,84	6,24	8,35	-
$N\langle^{C_2H_4OH}_{H}$	5,11	5,14	5,87	6,95	8,80	-
$N\langle^{C_2H_4OH}_{C_2H_4OH}$	6,14	6,02	6,73	7,88	9,87	-
$N\langle^{C_2H_4OH}_{CH_3}$	5,45	5,41	6,08	7,34	9,31	-
$N\langle^{\varphi}_{H}$	9,81	9,75	10,55	11,94	14,29	-
$N\langle^{\varphi}_{C_2H_5}$	8,15	8,31	9,28	11,00	13,75	-
$N\langle^{\varphi}_{C_2H_4OH}$	9,83	9,75	10,60	12,10	14,49	-

TABLEAU IV a - $pk^{a}_{AH_2}$ + dans eau-acétone

% poids XH / Am.Alc.	0		16,0	33,2	62,5	85,7
	Verre	AgCl				
$-N\langle^{H}_{H}$	9,46	9,50	9,11	8,87	8,59	8,73
$-N\langle^{CH_3}_{H}$	9,77	9,77	9,39	9,40	9,17	9,34
$-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$	9,21	9,26	8,89	8,88	8,65	8,85
$-N\langle^{C_2H_5}_{H}$	9,85	9,85	9,66	9,57	9,37	9,57
$-N\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	9,70	9,80	9,62	9,42	9,01	9,11
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{H}$	8,89	8,86	8,68	8,75	8,57	8,97
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{C_2H_4OH}$	7,86	7,98	7,73	7,73	7,54	7,91
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{CH_3}$	8,55	8,59	8,32	8,18	8,19	8,47
$-N\langle^{\varphi}_{H}$	4,19	4,25	4,00	3,69	3,29	3,31
$-N\langle^{\varphi}_{C_2H_5}$	5,85	5,69	5,28	4,78	3,93	3,76
$-N\langle^{\varphi}_{C_2H_4OH}$	4,17	4,25	3,85	3,47	3,13	3,07

TABLEAU IV b - pk^{b}_{AH} dans eau-acétone

% poids XH / Am.Alc.	0		16,0	33,2	62,5	85,7
	Verre	AgCl				
$-N\langle^{H}_{H}$	4,54	4,50	5,23	5,92	7,44	8,92
$-N\langle^{CH_3}_{H}$	4,23	4,23	4,95	5,39	6,86	8,31
$-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$	4,79	4,74	5,35	5,91	7,38	8,80
$-N\langle^{C_2H_5}_{H}$	4,15	4,15	4,68	5,22	6,66	8,08
$-N\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	4,30	4,20	4,72	5,37	7,02	8,54
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{H}$	5,11	5,14	5,66	6,04	7,46	8,68
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{C_2H_4OH}$	6,14	6,02	6,61	7,06	8,49	9,74
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{CH_3}$	5,45	5,41	6,02	6,41	7,84	9,18
$-N\langle^{\bigcirc}_{H}$	9,81	9,75	10,34	11,10	12,74	14,34
$-N\langle^{\bigcirc}_{C_2H_5}$	8,15	8,31	9,06	10,01	12,10	13,89
$-N\langle^{\bigcirc}_{C_2H_4OH}$	9,83	9,75	10,49	11,32	12,90	14,58

TABLEAU V a - $pk^{a}_{AH_2}$ + dans eau-éthanol

% poids XH / Am.Alc.	0		20,0	50,0	71,9	94,3
	Verre	AgCl				
$-N\langle^{H}_{H}$	9,46	9,50	9,28	8,91	8,82	8,98
$-N\langle^{CH_3}_{H}$	9,77	9,77	9,65	9,16	8,96	8,90
$-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$	9,21	9,26	9,09	8,40	8,18	7,92
$-N\langle^{C_2H_5}_{H}$	9,85	9,85	9,73	9,17	8,99	8,98
$-N\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	9,70	9,80	9,62	8,84	8,56	8,41
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{H}$	8,89	8,86	8,71	8,29	8,22	8,31
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{C_2H_4OH}$	7,86	7,98	7,81	7,31	7,18	7,10
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{CH_3}$	8,55	8,59	8,42	7,93	7,78	7,62
$-N\langle^{C_6H_5}_{H}$	4,19	4,25	4,14	3,51	3,50	3,36
$-N\langle^{C_6H_5}_{C_2H_5}$	5,85	5,69	5,49	4,37	4,02	3,73
$-N\langle^{C_6H_5}_{C_2H_4OH}$	4,17	4,25	4,06	3,36	3,19	3,05

TABLEAU V b - pk^{b}_{AH} dans eau-éthanol

% poids XH / Am.Alc.	0		20,0	50,0	71,9	94,3
	Verre	AgCl				
$-N\langle^{H}_{H}$	4,54	4,50	5,05	5,97	6,70	8,22
$-N\langle^{CH_3}_{H}$	4,23	4,23	4,68	5,72	6,56	8,30
$-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$	4,79	4,74	5,24	6,48	7,34	9,28
$-N\langle^{C_2H_5}_{H}$	4,15	4,15	4,60	5,71	6,53	8,22
$-N\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	4,30	4,20	4,71	6,04	6,96	8,79
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{H}$	5,11	5,14	5,62	6,59	7,30	8,89
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{C_2H_4OH}$	6,14	6,02	6,52	7,57	8,34	10,10
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{CH_3}$	5,45	5,41	5,91	6,95	7,74	9,58
$-N\langle^{\phi}_{H}$	9,81	9,75	10,19	11,37	12,02	13,84
$-N\langle^{\phi}_{C_2H_5}$	8,15	8,31	8,84	10,51	11,50	13,47
$-N\langle^{\phi}_{C_2H_4OH}$	9,83	9,75	10,27	11,52	12,33	14,15

a) - Rôle des substituants

L'introduction sur une fonction acido-basique d'un ou plusieurs substituants affecte d'une manière considérable la mobilité du proton. Ainsi varient les constantes d'ionisation.

Plusieurs effets coexistants peuvent être invoqués pour expliquer cette variation. Les plus importants semblent être l'effet inductif I, de l'école anglaise[30,31] et l'effet de contrainte stérique, plus particulièrement avancé par H.C. BROWN[32]. Un substituant positif défavorise le départ du proton de l'acide conjugué de la base $R\text{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow R_1\\ \searrow R_2\end{smallmatrix}$.

$$R\text{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow R_1 \quad (\delta^+)\\ \searrow R_2 \quad (\delta^+)\end{smallmatrix}$$
$$H^+$$

C'est l'inverse pour un substituant négatif. Un déplacement électronique se produit, d'origine électrostatique, qui se transmet d'atome en atome en s'affaiblissant rapidement.

L'effet inductif sera positif (+I) pour un substituant électropositif. Il sera négatif (-I) dans le cas contraire. Les groupements alcoyle provoqueront un effet (+I), l'importance de cet effet variant dans l'ordre $CH_3 < C_2H_5 < C_3H_7$, etc...

Ceci est illustré par la progression :

$pk^a_{AH_2^+}$ = 9,50 : amino 2-éthanol

$pk^a_{AH_2^+}$ = 9,77 : méthylamino 2-éthanol

$pk^a_{AH_2^+}$ = 9,85 : éthylamino 2-éthanol.

Les dérivés monoalcoylsubstitués sont des amines secondaires. Les dérivés dialcoylsubstitués sont des amines tertiaires, bases moins fortes que les précédentes. L'effet inductif semble donc contredit.

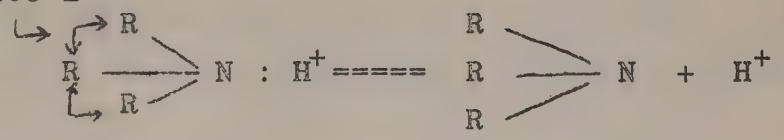
$pk^a_{AH_2^+}$ = 9,26 : diméthylamino 2-éthanol

$pk^a_{AH_2^+}$ = 9,80 : diéthylamino 2-éthanol.

H.C. BROWN (loc. cit.) a mis en cause les effets d'encombrement stérique. L'accumulation de trois groupements alcoyle sur l'atome d'azote se traduit par une configuration spatiale encombrée ; dans ces conditions, l'addition d'un proton amplifiera, ne fût-ce que légèrement, la contrainte préexistante. En conséquence, le proton aurait tendance à être éjecté du reste de la molécule et la dissociation de l'ion ammonium s'en trouverait favorisée ; la base s'avérerait donc plus faible que l'amine secondaire correspondante : l'acide conjugué est renforcé.

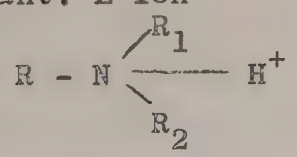
D'après H.C. BROWN, H. BARTHOLOMAY Jr et M.D. TAYLOR[33], la faiblesse relative du caractère basique de l'amine tertiaire serait due à un effet de contrainte stérique indirecte, appelé contrainte B.

Contrainte B

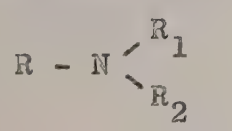


(Contrainte supérieure) (Contrainte moindre)

On n'aura garde d'oublier le rôle de la solvatation de l'ion ammonium, suggérée par R.P. BELL et A.F. TROTMAN-DICKENSON[34], R.P. BELL et J.W. BAYLES[35] ainsi que par R.G. PEARSON et F.V. WILLIAMS[36], qui est de nature à éclaircir certains phénomènes dont la théorie de BROWN ne rend pas complètement compte. L'ion H^+ subit l'attraction polaire des molécules du solvant. L'ion



perd ainsi plus facilement H^+, l'acide est plus fort et la base



plus faible.

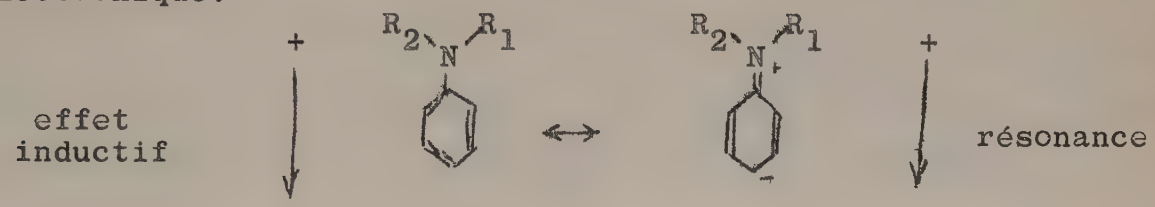
Lorsque les groupements substituants de la fonction amine sont aromatiques, on peut leur accorder un caractère électrophile. La base N-arylée est plus faible. On peut schématiser cet effet par les formules limites dites de résonance.

$pk^a_{AH_2^+}$ = 9,50 : amino 2-éthanol

$pk^a_{AH_2^+}$ = 4,25 : phénylamino 2-éthanol

$pk^a_{AH_2^+}$ = 5,69 : phényléthylamino 2-éthanol

Il est cependant probablement préférable de remplacer le schéma ci-dessous par la notion de délocalisation électronique.



Le groupement éthylol CH_2-CH_2OH a un caractère légèrement électrophile. Son influence peut être intermédiaire entre celles des substituants aromatiques et aliphatiques. Elle reste très inférieure à celle du groupement phényle.

$pk^a_{AH_2^+}$ = 9,50 : amino 2-éthanol

$pk^a_{AH_2^+}$ = 8,86 : hydroxyéthyl amino 2-éthanol

$pk^a_{AH_2^+}$ = 7,98 : dihydroxyéthylamino 2-éthanol

Les tableaux III, IV et V montrent bien que l'influence d'une substitution sur l'ionisation se traduit de manière analogue quel que soit le solvant envisagé, à de rares exceptions près. C'est le cas des mélanges hydro-organiques à haut pourcentage en solvant organique, par exemple l'éthanol azéotrope. Par contre, l'influence du solvant sur l'ionisation d'un produit déterminé est très remarquable.

b) - Rôle du solvant :

Si la substitution à l'azote possède une influence sur les constantes d'ionisation liées à l'amino-alcool, c'est que la répartition électronique globale est modifiée. Les substituants ne sont pas les seuls à modifier la structure. Le rôle du solvant lui-même est considérable.

Il est aisé de remarquer sur les tableaux III, IV et V que le remplacement graduel des molécules d'eau par des molécules organiques dans le solvant, modifie la constante d'ionisation d'une manière différente au remplacement d'un hydrogène du groupement NH_2 par un substituant.

En ce qui concerne la valeur $pk^a_{AH_2^+}$, on peut remarquer que l'introduction de molécules de dioxane dans l'eau, ne la modifie guère avant l'introduction de 30 % (en moles).

L'équilibre s'établit sans création de charge, donc sans nécessité de travail électrique :

$$XH + AH_2^+ \rightleftharpoons XH_2^+ + AH$$

Au-delà du pourcentage précédent, l'acidité décroît rapidement, soit à cause d'un changement radical de structure, soit en raison de la brusque intervention des molécules de dioxane dans la solvatation. La faible variation de l'ionisation sous l'influence de l'introduction des premières molécules organiques avait déjà été remarquée par C. SABATIER[37], pour des amines analogues. En milieu aqueux ou hydro-organique fortement polaire, amines et amino-alcools seraient donc assez semblables. Nous reviendrons sur cette constatation à propos des complexes métalliques.

Dans les mélanges hydro-alcooliques, l'acidité ne décroît pas lorsqu'augmente le nombre de molécules d'alcool. Au contraire, son accroissement est lent et continu. On a pu poursuivre les mesures jusqu'au mélange azéotropique. On doit remarquer, qu'à fractions molaires identiques de molécules organiques, la constante diélectrique des milieux hydro-alcooliques est supérieure à celle des mélanges eau-dioxane. Le comportement des mélanges hydro-acétoniques est intermédiaire entre ceux des mélanges cités précédemment. La mobilité du proton croît légèrement lors de l'introduction des premières molécules d'acétone, puis décroît ensuite pourtant moins rapidement que lors du remplacement de l'eau par le dioxane.

En ce qui concerne les valeurs de pk^b_{AH}, on peut remarquer que les amino-alcools ont un comportement analogue dans les divers milieux. Les valeurs de pk^b_{AH} croissent en même temps que le nombre de molécules organiques. Une comparaison faite entre le rôle du nombre de molécules de dioxane, d'acétone et d'éthanol, conduit à des conclusions proches de celles qui ont été tirées pour $pk^a_{AH_2^+}$. L'augmentation continue des valeurs de pk^b_{AH} est importante. Elle varie selon le solvant. L'équilibre auquel est attachée cette constante correspond à une ionisation ; un travail électrostatique y est nécessaire.

$$AH + XH \rightleftharpoons AH_2^+ + X^-$$

Les courbes des figures 3 et 4 représentent les variations de $pk^a_{AH_2^+}$ et pk^b_{AH} d'un amino-alcool type, le méthylamino 2-éthanol avec le nombre de molécules du solvant organique. Ces premières données expérimentales relatives au remplacement numérique des molécules d'eau par des molécules organiques constituent une simple approche de notre problème. La différenciation entre les valeurs des constantes obtenues pour les différents milieux montre bien l'influence du solvant sur la structure de l'amino-alcool. Il est logique, complé-

mentairement, de faire intervenir la structure propre du composé étudié sur le comportement du solvant. L'étude électrochimique théorique des ions en solution relève plus des phénomènes peu connus ayant lieu autour de l'ion que des propriétés générales de la solution. Lorsqu'on évoque le rôle de la constante diélectrique d'un solvant sur l'ion qu'il contient, il s'agit généralement de la seule donnée expérimentale facilement accessible qu'est la constante diélectrique globale. Il serait en fait nécessaire de connaître la constante diélectrique de l'enveloppe de molécules entourant l'ion. Cette constante diélectrique microscopique est probablement différente de la constante diélectrique globale ou macroscopique. D'autre part, les lois de sa variation nous sont inconnues.

Lorsqu'on évoque un mélange eau-dioxane, il n'est pas déraisonnable de penser que le rôle des molécules de dioxane, peu polaires, restent du point de vue considéré négligeable devant celui des molécules d'eau. Aux fortes concentrations, ce rôle ne peut plus être négligé. Une modification brusque de l'enveloppe de solvatation entraînerait une brusque transformation de la structure de l'ion. De brusques altérations des constantes acido-basiques des molécules ionisables peuvent alors apparaître.

A l'inverse, certains solvants mixtes peuvent comprendre deux molécules d'influence comparable sur la solvatation des ions. On serait tenté de penser aux mélanges hydro-alcooliques; dans un cas limite de ce genre, la constante diélectrique globale n'aurait pas à être différenciée de la constante diélectrique microscopique.

Fig. 3 - Méthylamino 2-éthanol : $pK^a_{AH_2^+}$ en milieux hydro-organiques :

(1) : dioxane - (2) : acétone - (3) : éthanol

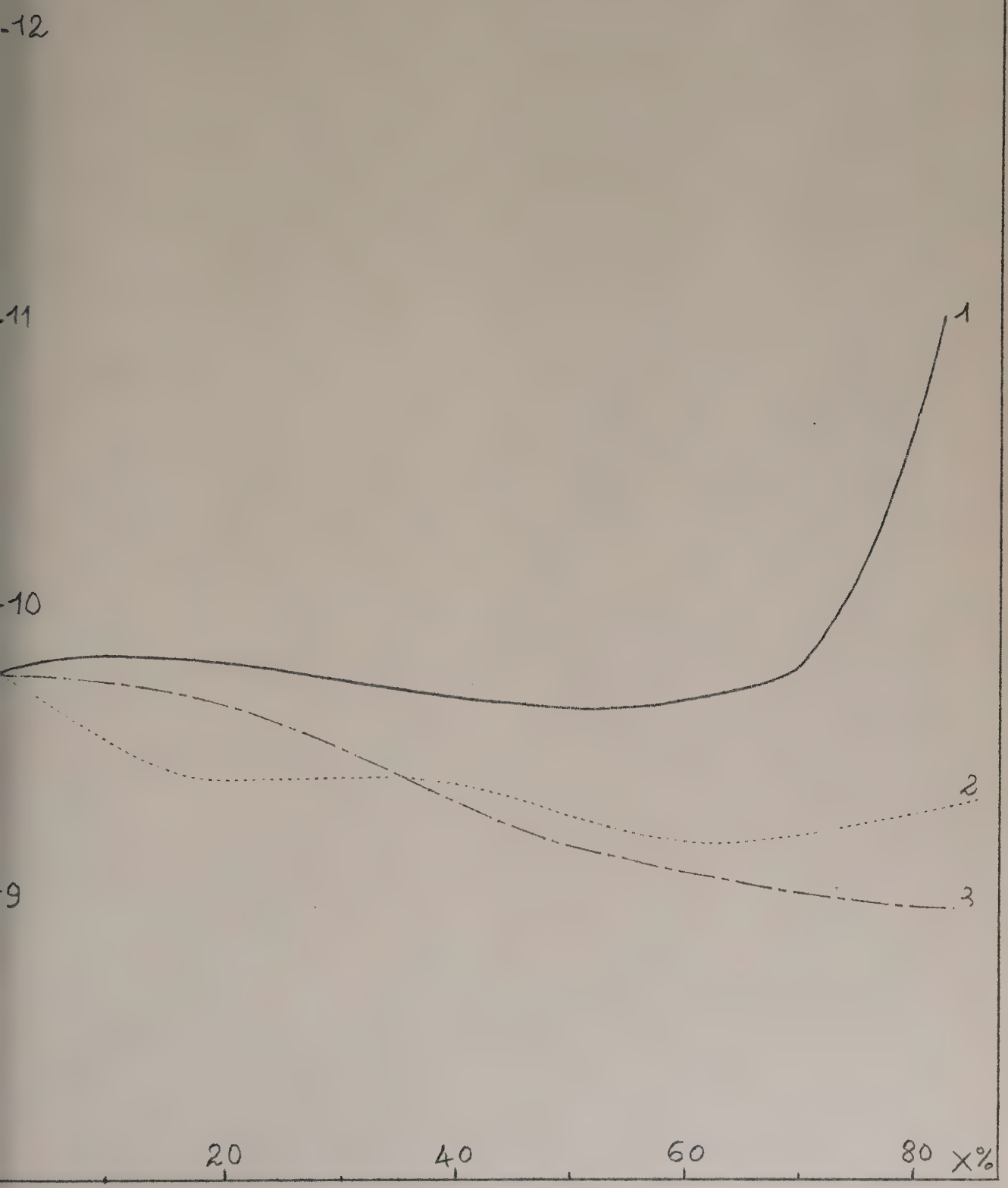
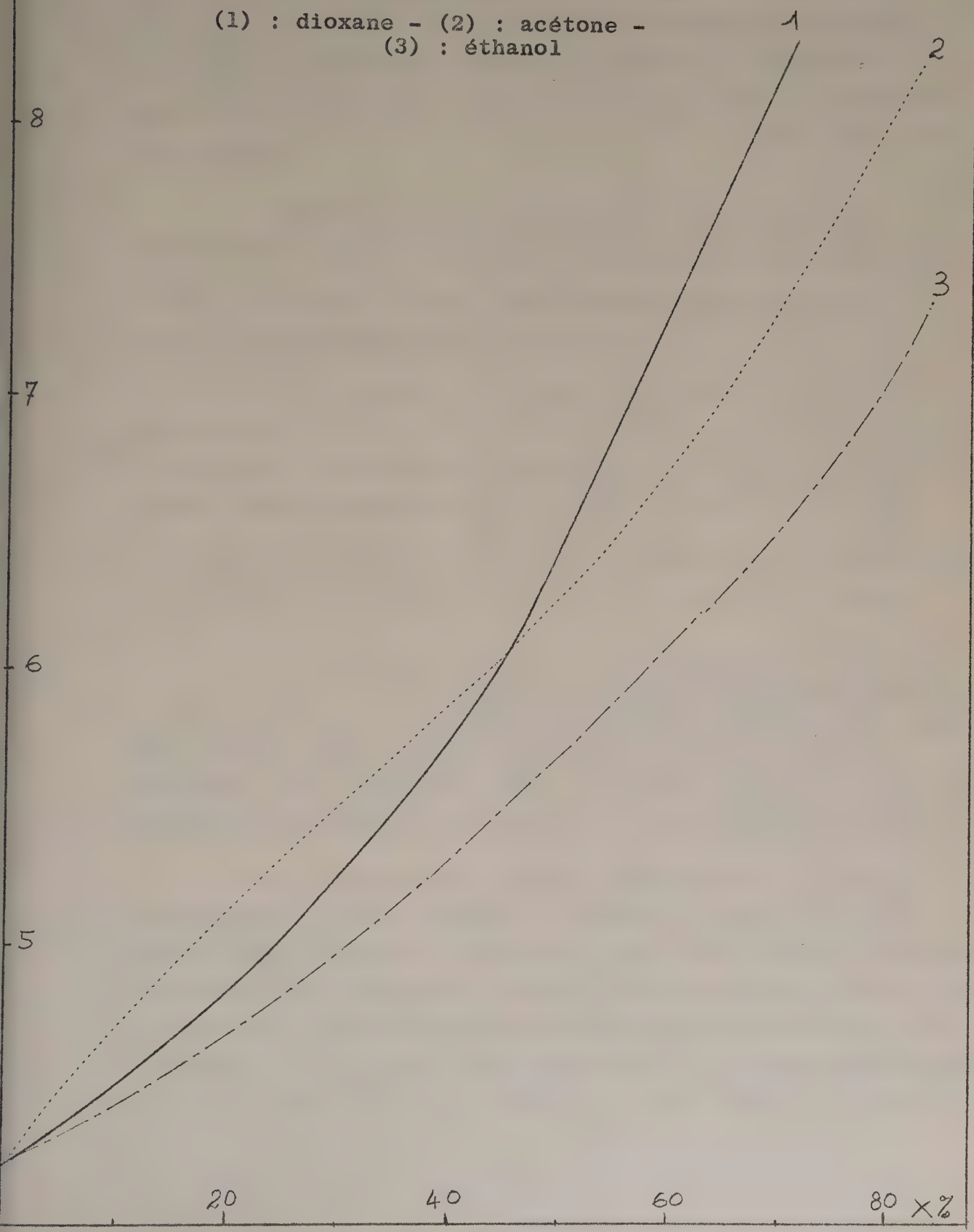


Fig. 4 - Méthylamino 2-éthanol : pk^{b}_{AH} en milieux hydro-organiques :

(1) : dioxane - (2) : acétone - (3) : éthanol



Si la différenciation expérimentale entre ces deux constantes est très difficile, on pourra se contenter, en faisant de grandes réserves, d'essayer de juger de l'influence de la constante diélectrique globale du solvant sur les ions, donc sur les pK des acides ou bases qui y sont en solution.

Rappelons que les créations d'ions ou états ioniques stationnaires évoqués plus haut à propos des $pk^a_{AH_2^+}$ et pk^b_{AH}, devraient rendre les premiers indépendants de et les seconds sensibles à cette variable.

Les hypothèses de WYNNE-JONES[38] conduisent à représenter la variation des pK en fonction de l'inverse de la constante diélectrique globale ε . Les figures 5 et 6 donnent les courbes de $pk^a_{AH_2^+}$ et pk^b_{AH} en fonction de $\frac{100}{\varepsilon}$; elles sont relatives au méthylamino 2-éthanol. Les variations se produisent bien dans le sens prédit, malgré de légers écarts.

Pour la représentation des constantes en fonction de $\frac{1}{\varepsilon^{3/2}}$, selon les hypothèses de DEBYE et HUCKEL, la concordance serait moins bonne. Les écarts aux lois proposées pourraient être expliqués grâce à la différenciation entre les constantes diélectriques globale et microscopique du milieu.

De l'examen des courbes précédentes, il est aisé de constater que des mélanges possédant la même constante diélectrique globale ne conduisent pas à des valeurs identiques de constantes d'ionisation, pour un produit donné. On peut voir là une preuve des phénomènes microscopiques intervenant dans la solvatation. Il est donc nécessaire d'être très circonspect sur la relation entre la constante diélectrique et l'ionisation.

La connaissance des valeurs de ΔS, variations d'entropie nous permettrait peut-être de rendre compte de liaisons intra- ou intermoléculaires, et particulièrement de liaisons hydrogène s'il en existe.

Les différences très notables entre les valeurs des constantes obtenues dans un milieu donné, à température donnée, et dues au changement de substituants permettent de préjuger de différences structurales notables. Il est vraisemblable également de relier les fortes variations dues au milieu à de notables modifications de structure et répartition électronique. Les amino-alcools semblent être très sensibles à un affaiblissement de polarité du solvant, comme nous avons eu l'occasion de le mettre en évidence lors de l'étude des mélanges eau-dioxane.

II - FONCTION ALCOOL :

En dehors des constantes de dissociation relatives au groupement fonctionnel amine, il est nécessaire de rechercher celles propres au groupement hydroxyle alcoolique, puisque nous recherchons une interaction entre ces deux groupements. L'équilibre d'ionisation considéré ici sera :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

et la constante d'ionisation correspondante

$$k_{A^-} = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)} \qquad (27)$$

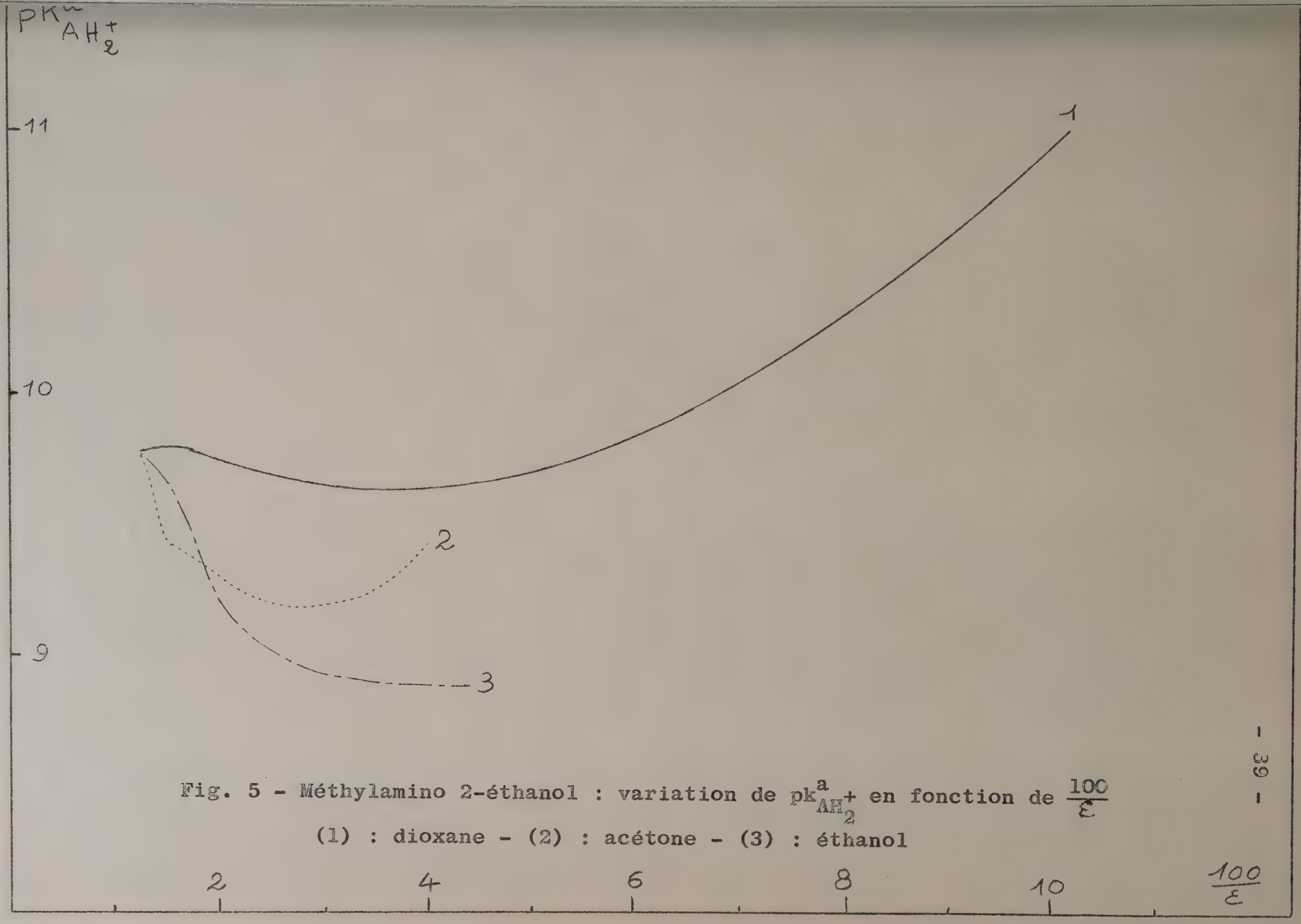


Fig. 5 - Méthylamino 2-éthanol : variation de $pk^a_{AH_2^+}$ en fonction de $\frac{100}{\varepsilon}$

(1) : dioxane - (2) : acétone - (3) : éthanol

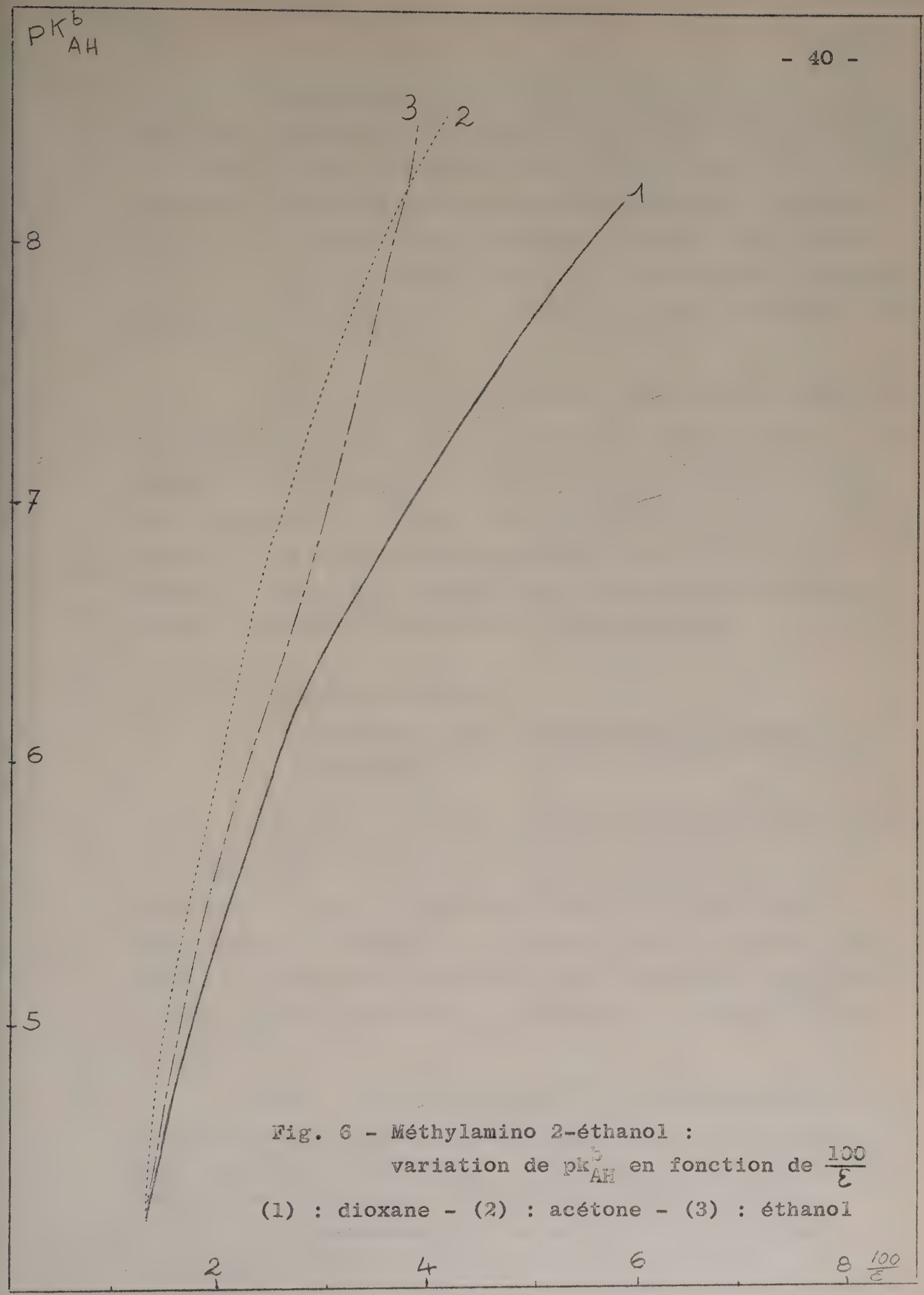


Fig. 6 - Méthylamino 2-éthanol :
variation de pk^b_{AH} en fonction de $\frac{100}{\varepsilon}$
(1) : dioxane - (2) : acétone - (3) : éthanol

Les constantes d'acidité du groupement OH doivent être très inférieures à celles trouvées pour l'acide conjugué de l'amine. Elles ne pouvaient être recherchées par des méthodes potentiométriques. L'électrométrie est en défaut. En plus de l'impossibilité pratique d'obtenir des mesures valables, il est essentiel, pour de très faibles valeurs de pk_A-, de tenir compte de l'ionisation propre du solvant, en particulier pour l'eau.

L'ionisation du groupement hydroxyle des différents composés choisis est très variable. On a dû recourir à plusieurs méthodes, de principes fort dissemblables. Elles présentent l'avantage, une fois groupées, de couvrir aussi bien les milieux fortement polaires que les milieux de faible polarité. Les difficultés expérimentales, telles qu'une médiocre solubilité, obligent dans chaque cas particulier à choisir une méthode adaptée aux circonstances.

a) - <u>en milieux polaires</u>

1) - <u>Cryométrie dans l'eutectique eau-nitrate de potassium</u> :

En milieu de forte polarité, plus particulièrement en milieu aqueux, la méthode cryométrique due à P. SOUCHAY et R. SCHAAL[39], permet de connaître les valeurs des constantes d'ionisation apparentes pk'_A- de trois corps, l'éthylolamino 2-éthanol, le diéthylolamino 2-éthanol et le méthyl, éthylolamino 2-éthanol. Les valeurs des constantes des deux premiers produits, forunies par R. SCHAAL[40] ont été modifiées.

Comme l'a montré MULLER[41], le mélange nitrate de potassium-eau se comporte, à la température de l'eutectique, comme un solvant cryoscopique. Si l'on ajoute un électrolyte possédant un ion commun à KNO_3, seul l'ion non commun participe à l'abaissement de température. Si cet électrolyte

est KOH, l'abaissement sera proportionnel aux seuls ions OH^-. Il est alors possible de relier l'abaissement de température du point eutectique ΔT, à la quantité d'hydroxyde ajoutée. Si l'on remplace le sel de potassium par le composé organique à étudier, par hypothèse acide faible, une certaine quantité d'ions OH^-, variable avec l'ionisation de l'acide, est éliminée du milieu et l'abaissement de température est modifié. Une courbe d'étalonnage permet de connaître la quantité d'ions OH^- entrée en réaction, et en conséquence d'apprécier la force de l'acide faible ; cette méthode est applicable à la condition: $13 < pk'_{A^-} < 16$. Les colculs sont exposés par SOUCHAY et SCHAAL (39) ; ils conduisent à la relation :

$$k'_{A^-} = \frac{\left[x - \frac{(OH^-)}{c}\right] k_W}{(OH^-)\left[1-(x - \frac{(OH^-)}{c})\right]} \qquad (28)$$

c : concentration totale en AH.
x : nombre de molécules de base ajoutées par molécule de AH.

On établit la correspondance entre la concentration en ions (OH^-) et ΔT corrigé :

$$\Delta T_{corrigé} = \Delta T_{mesuré} - \frac{50\ T}{50 + 0{,}84\ n} \qquad (29)$$

T : abaissement de la température eutectique due à KCl 0,4 M.
n : nombre de cm^3 de KOH 10 N.

Un cm^3 de KOH 10 N contient 0,84 cm^3 d'eau : ainsi s'introduit le facteur 0,84. Le facteur 50 correspond au volume d'eau ; en effet, le mélange réactionnel comprend 50 cm^3 d'eau, 0,02 moles KCl (0,4 M) et 10 g de KNO_3.

n	(OH^-)	ΔT_{corr}	$\Delta T_{corr}/(OH^-)$
0	0	0	-
0,44	0,087	0,18	2,07
0,882	0,173	0,355	2,04
1,32	0,260	0,53	2,04
1,765	0,346	0,71	2,05

Signalons que le cryomètre était constitué par une double enceinte placée dans un vase DEWAR contenant un mélange réfrigérant glace + sel. L'agitation mécanique se fait verticalement ; l'homogénéisation est rapide et le refroidissement régulier. La capacité du tube de mesure était d'environ 100 cm^3 ; la température était connue au $\frac{1}{200}$ de degré grâce à un thermomètre de Roberteau.
Les sels de potassium utilisés étaient des produits purs.
Les températures étaient notées de 15 en 15 secondes.

Les mesures d'abaissement cryoscopique conduisent aux résultats groupés dans les trois tableaux :

Ethylolamino 2-éthanol

x	T_{corr}	(OH^-)	k'_A-/k_W
0,235	0,175	0,085	0,24
0,460	0,34	0,166	0,23
0,680	0,51	0,249	0,16
0,907	0,68	0,332	0,14

$$\frac{k'_A-}{k_W} \simeq 0,20 \; ; \quad pk'_A- \simeq 15,70$$

Diéthylamino 2-éthanol

x	T_{corr}	(OH^-)	k'_A-/k_W
0,235	0,145	0,071	0,83
0,455	0,28	0,136	0,89
0,685	0,44	0,215	0,71

$$\frac{k'_A-}{k_W} \simeq 0,80 \; ; \quad pk'_A- \simeq 15,10$$

Méthyléthylolamino 2-éthanol

x	T_{corr}	(OH^-)	k'_A-/k_W
0,234	0,175	0,068	0,25
0,445	0,35	0,171	0,11
0,662	0,515	0,251	0,14
0,884	0,68	0,331	0,18

$$\frac{k'_A-}{k_W} \simeq 0,15 \; ; \quad pk'_A- \simeq 15,80$$

L'acidité semble être en rapport avec le nombre de groupements alcooliques du produit. Les valeurs obtenues prouvent bien qu'elle n'était pas décelable, d'une manière précise, à partir du dépouillement des courbes potentiométriques et de l'application à celles-ci du calcul de BJERRUM.

Remarques :

Les valeurs fournies par SCHAAL[40] étaient respectivement 14,70 (éthylolamino 2-éthanol) et 14,15 (diéthylolamino 2-éthanol), l'auteur admettant pour pk_W la valeur 14. Il semble que, dans les conditions de température et de force ionique du milieu, pk_W soit très voisin de 15[42]. En reprenant les calculs avec la valeur $pk_W = 14$, nous avons en fait obtenu des valeurs très voisines de celles de SCHAAL.

Cette méthode appliquée aux N-méthyl et N-éthyl-aminoéthanols mono- et di-substitués ne conduit qu'à des valeurs ΔT très proches des erreurs d'expérience. Les ions H^+ sont trop peu nombreux. L'acidité du groupement hydroxyle est très faible. La constante d'ionisation pk'_A- de l'amino-éthanol est de même inappréciable ; F. MASURE et R. SCHAAL[43] lui attribuent approximativement une valeur 16-17 ; ce qui est compatible avec le fait que ce produit ne possède qu'un groupement alcool. On peut estimer que les N-méthyl et N-éthyl-aminoéthanols ont des constantes d'ionisation du même ordre de grandeur, à 0,1 ou 0,2 unité de pK près.

Enfin, nous n'avons pu réaliser de mesures sur les dérivés phénylsubstitués du 2-aminoéthanol, insuffisamment solubles dans le milieu salin. La solubilité requise est voisine de 0,4 M.

2) - <u>Spectrophotométrie U.V. en milieu eau-éthylène-diamine</u> :

Les méthodes spectrophotométriques réclamant l'emploi de solutions diluées ont été employées pour les dérivés N-phénylés.

Nous nous sommes rendu compte que, si cette méthode pouvait nous fournir des données utilisables dans le cas des dérivés phénylsubstitués, elle se révélait inapplicable dans le cas des dérivés à substituants aliphatiques.
Le domaine d'absorption de ces derniers est malheureusement situé en-dessous de 2.200 Å. Il est également celui du solvant employé ; l'éthylène-diamine (ETD).

Ces restrictions expérimentales nous empêcheront d'établir une relation exacte entre les deux classes de produits. Les constantes d'ionisation apparentes déterminées pour les dérivés aryl- et alcoylsubstitués ne sont pas obtenues dans les mêmes conditions de concentration, de force ionique, de température, de milieu.

On a appliqué aux amino-éthanols N-phénylsubstitués, les données théoriques et pratiques relatives à la fonction d'acidité établie par HAMMETT[44] et appliquée aux mélanges eau-éthylène-diamine par SCHAAL[45]. Nous ne reviendrons pas sur l'origine de cette fonction.

Par définition, la fonction d'acidité s'écrit :

$$H = - \log \left[(H^+) \cdot \frac{f_{A^-}}{f_{AH}} \right] \qquad (30)$$

AH désignant l'amino-alcool dont le groupement OH est considéré comme acide.

On écrira encore :

$$H = pk_{A^-} + \log \frac{(A^-)}{(AH)} \qquad (31)$$

Dans le cas où H est connu, et si le rapport $\frac{(A^-)}{(AH)}$ est mesurable, on obtient pk_{A^-}. Lorsque les deux concentrations (A^-) et (AH) sont égales, alors $H = pk_{A^-}$. La valeur du rapport $\frac{(A^-)}{(AH)}$ peut être obtenue grâce aux données spectrophotométriques. Les domaines d'absorption des ions et des molécules et du solvant doivent être distincts.

Le spectrophotomètre JOBIN et YVON est utilisable entre 2.100 et 10.000 Å. Les mesures sont faites dans des récipients de quartz, bouchés.

Selon BALDWIN[46], l'éthylènediamine pure n'a pas de bande d'absorption au-dessus de 2.400 Å. Nous l'avons vérifié sur un produit purifié selon les indications de SCHAAL[45].

Résultats

L'absorption des amino-éthanols N-phénylés est maximum vers 2.800-3.000 Å (concentration 4 à 5 . 10^{-4}M).

Les valeurs de la fonction d'acidité H, pour les mélanges eau-ETD, sont fournies par SCHAAL[45] et obtenues par la méthode des indicateurs.

ETD %	5	10	20	30	40	50	60	70	75	80	85
H	12,03	12,50	13,30	14,05	14,90	15,80	16,80	17,80	18,30	18,70	19,00

L'absorption propre aux amino-alcools N-phénylés est déterminée pour des solutions dans divers mélanges. On a tracé la courbe représentant $D_M = f(c_{ETD})$, D_M étant la densité optique du maximum d'absorption.

La figure 7 traduit graphiquement $D = f(\lambda)$, absorption du phénylamino 2-éthanol dans divers mélanges eau-ETD. Sur la figure 8, la courbe représente $D_M = f(c_{ETD})$.

Les résultats obtenus avec le phénylamino 2-éthanol et le phényléthylolamino 2-éthanol sont analogues. Les tableaux ci-dessous groupent les résultats obtenus pour le phénylamino 2-éthanol, le phényléthylamino 2-éthanol et le phényléthylol-amino 2-étahnol.

Phénylamino 2-éthanol

ETD %	0	14,0	27,9	41,8	48,7	55,5	72,0	87,2
M	2.790	2.820	2.850	2.890	2.910	2.930	2.930	2.960
D_M	0,705	0,705	0,69	0,81	0,86	0,93	1,04	1,06

Phényléthylamino 2-éthanol

ETD %	0	27,5	41,4	55,4	62,6	72,0	75,6	85,7	100
M	2.950	2.980	2.990	3.000	3.010	3.010	3.020	3.030	3.040
D_M	0,80	0,81	0,865	0,935	0,95	0,97	0,99	1,035	1,04

Phényléthylolamino 2-éthanol

ETD %	0	8,5	13,7	17,1	20,6	41,4	52,0	55,2	72
M	2.995	3.000	3.015	3.025	3.030	3.050	3.055	3.060	3.080
D_M	0,685	0,71	0,725	0,745	0,76	0,875	0,91	0,925	0,935

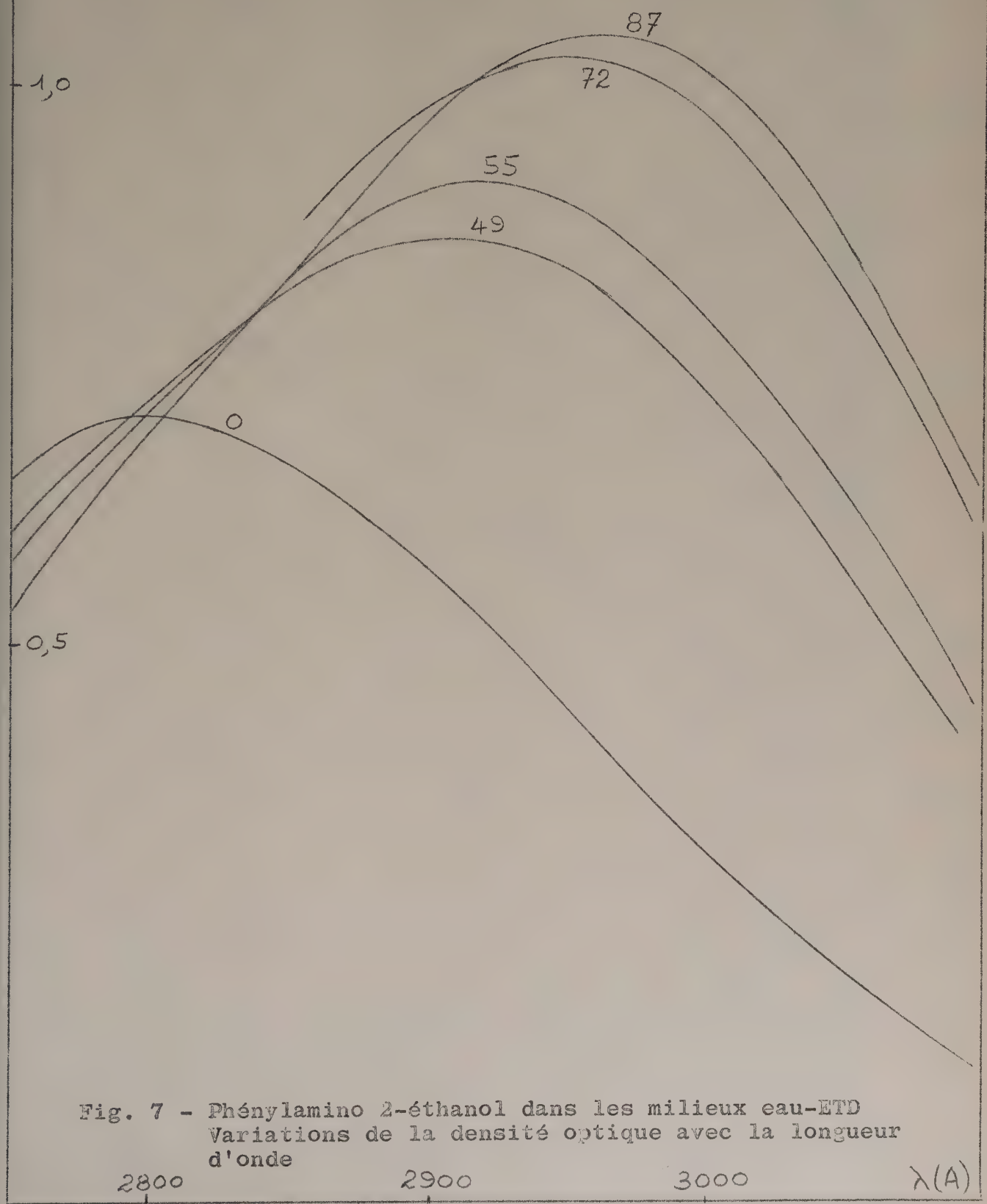


Fig. 7 - Phénylamino 2-éthanol dans les milieux eau-ETD
Variations de la densité optique avec la longueur d'onde

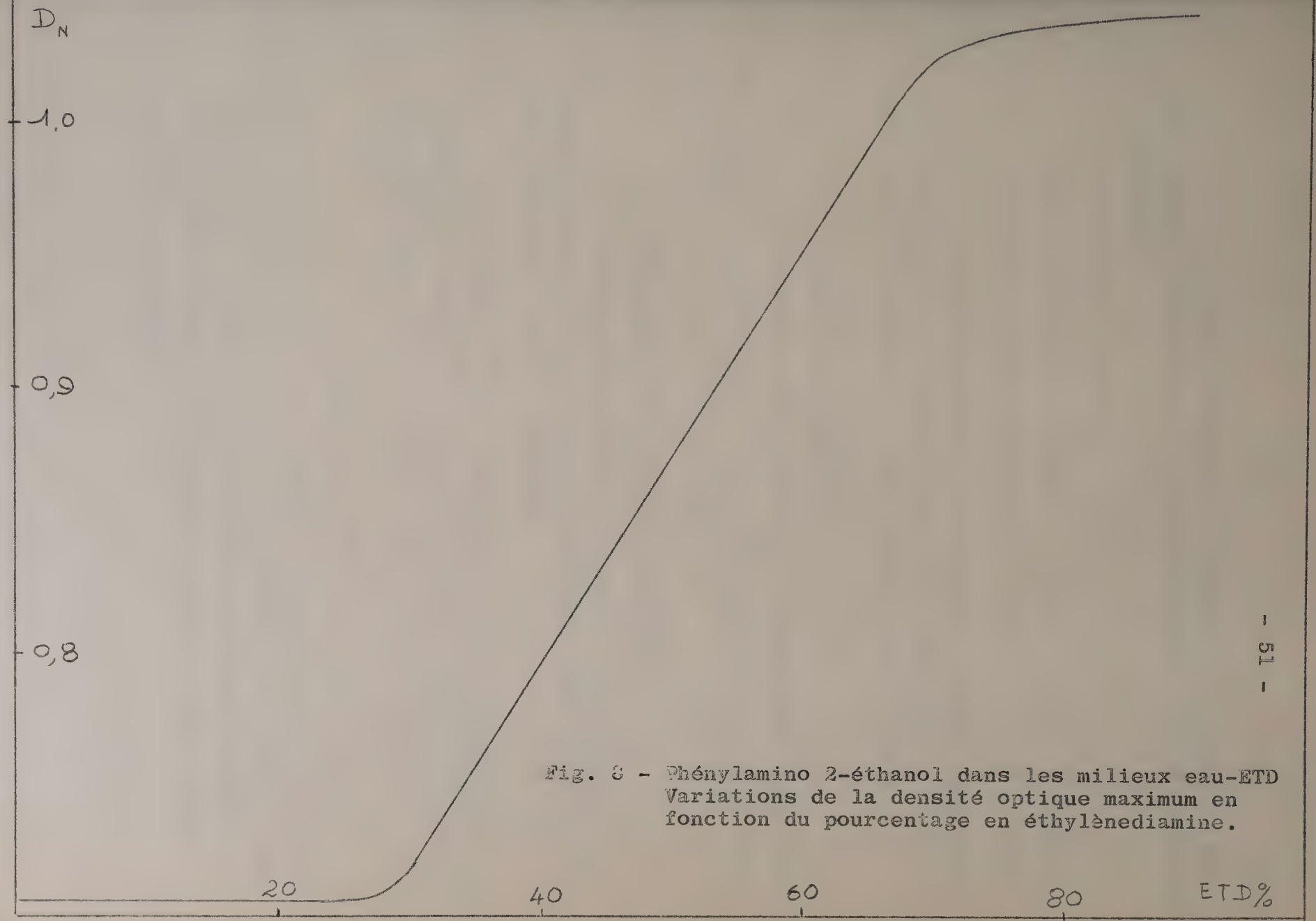


Fig. 8 - Phénylamino 2-éthanol dans les milieux eau-ETD
Variations de la densité optique maximum en fonction du pourcentage en éthylènediamine.

Il devient possible de connaître la teneur en ETD des mélanges conduisant à la demi-ionisation et aux constantes d'ionisation :

Phénylamino 2-éthanol : 49,0 ; pk'_{A^-} = 15,80

Phényléthylamino 2-éthanol : 55,5 ; pk'_{A^-} = 16,30

Phényléthylolamino 2-éthanol : 34,0 ; pk'_{A^-} = 14,40

Comme précédemment, la variation de pk'_{A^-} imputable aux substituants est moindre que celle découlant du nombre de groupements hydroxyles, ce qui ne peut nous étonner.

b) - <u>En milieu non polaire</u> :

Comme pour $pk^a_{AH_2^+}$ ou pk^b_{AH}, il paraissait souhaitable d'établir la comparaison entre les valeurs de pk'_{A^-} obtenues en milieux polaire ou non polaire.

<u>Polarimétrie en milieu benzénique</u>

La méthode polarimétrique permet de mesurer les constantes pk'_{A^-} en un milieu pratiquement dénué de polarité, par exemple en milieu benzénique.

Mc EWEN[47], s'inspirant de travaux antérieurs dûs à CONANT et WHELAND[48], a montré que la détermination, soit colorimétrique, soit polarimétrique de l'équilibre des réactions du type

$$A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$$

permettait d'évaluer les acidités relatives des deux acides faibles A_1H et A_2H. Lorsque les acidités de A_1H et A_2H sont comparables, il est possible de calculer l'une d'elles si l'on connaît l'autre, et la constante d'équilibre de la réaction précédente.

L'addition de A_1H modifie l'équilibre entre A_2^- et A_2H. Si cet acide et l'anion correspondant sont chacun optiquement actif, l'angle de rotation du plan de polarisation de la lumière varie en même temps que la concentration de A_1H.

Si l'on a mesuré les valeurs des rotations propres à A_2H et A_2^-, dans un solvant et à une concentration bien déterminés, il est aisé, grâce à une simple lecture au polarimètre, de déduire l'acidité de A_1H par rapport à celle de A_2H, produit de référence.

Le produit de référence choisi est le l-menthol, dont la constante d'ionisation pk'_{A^-} avait été déterminée par Mc EWEN[47], par comparaison avec celle du méthanol, dont la valeur était déjà connue grâce aux travaux de UNMACK[49].

Un polarimètre JOBIN et YVON permet d'utiliser les lumières monochromatiques de la raie jaune du sodium Na_D et de diverses raies du mercure. Sa précision est de 2 ou 3 minutes d'arc. Le tube du polarimètre a 20 cm de long.
Le solvant est le benzène, conservé sur fil de sodium.
Le l-menthol nous a été fourni par les produits du DAUPHIN ; nous avons vérifié avec une bonne précision que son pouvoir rotatoire spécifique était égal à [- 46°04]. PATTERSON et TAYLOR[50] donnent la valeur [- 45°57]. Cette valeur est pratiquement indépendante de la température.

Le l-menthylate de sodium a été préparé à partir de l-menthol en solution benzénique, par action du sodium en fil, sous atmosphère inerte d'azote, une ébullition à reflux étant maintenue quelques heures. La formation du menthylate n'étant pas une réaction complète, les mesures concernant les produits de référence étaient renouvelées pour chaque produit étudié. La concentration en menthylate varie en effet d'une préparation à l'autre. Signalons enfin que les solutions benzéniques de menthylate, conservées sous

azote, étaient employées immédiatement dans la crainte d'altération ultérieure possible.

Nous avons comparé chaque amino-alcool étudié, à plusieurs produits de pk_A- connus, utilisant ainsi une méthode relative : l'alcool benzylique (pk'_A- = 18), l'acétophénone (pk'_A- = 19) et le méthanol (pk'_A- = 16) nous ont servi de référence.

Résultats

L'examen comparatif du méthylamino 2-éthanol et de quelques autres composés :

Méthanol	1°20	(pk'_A- = 16)
Alcool benzylique	0°85	(pk'_A- = 18)
Méthylamino éthanol	0°85	(pk'_A- = inconnu)
Acétophénone	-	(pk'_A- = 19)

montre que l'on peut attribuer à cet amino-alcool un pk'_A- voisin de 18. Cette méthode permet de donner une valeur peu précise à $\frac{1}{2}$ unité de pK près, qui autorise cependant un classement approximatif des acidités de plusieurs produits, dont la solubilité était suffisante.

Méthylamino 2-éthanol :	18
Ethylamino 2-éthanol :	18
Phénylamino 2-éthanol :	17
Diméthylamino 2-éthanol :	17
Diéthylamino 2-éthanol :	17
Phényl, éthylamino 2-éthanol :	16,5

Il semble qu'il n'y ait pas de variations systématiques de ces constantes ; seule la disubstitution paraîtrait devoir apporter ici une légère exaltation du pouvoir protogène de l'hydroxyle alcoolique. Cette constatation est contraire à celle faite pour des alcools simples dont les pK évoluent de 16 à 19, lorsqu'on passe des alcools primaires : le méthanol, aux alcools tertiaires : triphénylméthanol. Il est parfaitement plausible qu'une perturbation de cette sorte puisse s'expliquer par l'action du groupement amine, en rapport avec l'amino éthanol considéré.

c) - Comparaison entre milieux polaire et non polaire :

Nous avons récapitulé, dans le tableau VI, les valeurs des constantes pk'_A-, obtenues dans divers milieux, polaires ou non, et selon différentes techniques expérimentales. Ces résultats sont difficilement comparables, tant les conditions sont variées : température, concentration, force ionique.

Les faibles différenciation et précision de ces valeurs n'autorisent que peu de conclusions sur l'influence de la structure. L'influence de la constante diélectrique du solvant serait plus nette ; le pouvoir protogène du groupement hydroxyle décroît simultanément à l'abaissement de constante diélectrique. Le rôle du groupement OH sur d'éventuelles modifications devra donc être précisé grâce à d'autres méthodes. Retenons cependant que la mobilité du proton paraît favorisée par l'accroissement de polarité du milieu. La disubstitution et la substitution phénylée semblent de leur côté accentuer légèrement semblable action libératrice.

TABLEAU VI - $pk_A^{!}$-

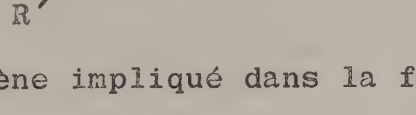
Amino-alcools	Milieu polaire		Milieu non polaire
	Cryométrie en eutectique	Spectrophotométrie dans eau-ETD	Polarimétrie
$-N\langle^{H}_{H}$	16	-	-
$-N\langle^{CH_3}_{H}$	16	-	18
$-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$	16	-	17
$-N\langle^{C_2H_5}_{H}$	16	-	18
$-N\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	16	-	17
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{H}$	15,7	-	-
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{C_2H_4OH}$	15,1	-	-
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{CH_3}$	15,8	-	-
$-N\langle^{\varphi}_{H}$	-	15,8	17
$-N\langle^{\varphi}_{C_2H_5}$	-	14,4	16,5
$-N\langle^{\varphi}_{C_2H_4OH}$	-	16,3	-

C - SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

a) - Généralités :

La spectrographie Infra-Rouge apparaît comme une méthode de choix dans notre étude structurale. Toutes les molécules considérées comportent en effet simultanément, un groupement OH, et un atome d'azote faisant partie d'une fonction amine. La possibilité d'actions intra- ou intermoléculaires est indéniable ; les résultats obtenus à partir des données sur les vibrations, rotations et torsions des atomes et groupes d'atomes peuvent nous permettre d'infirmer ou de confirmer les conclusions dues à l'interprétation de la variation des constantes d'ionisation.

A chaque groupement fonctionnel peuvent être associées certaines bandes d'absorption de fréquence déterminée. C'est ainsi que les groupements hydroxyle et amine des amino-alcools présentent chacun plusieurs bandes caractéristiques des états vibrationnels. Ces derniers sont modifiés par la présence des radicaux perturbant la structure électronique de l'ensemble. Ainsi apparaissent les déplacements de longueurs d'ondes des bandes caractéristiques. Toute interaction entre groupements amine et alcool perturberait la fréquence du maximum des bandes d'absorption correspondantes. L'étude est plus spécialement orientée sur les bandes caractéristiques du groupement OH qui participerait éventuellement à des attractions intra- ou intermoléculaires relevant à quelque titre d'une "liaison hydrogène" du type :



H : atome d'hydrogène impliqué dans la formation de la liaison hydrogène.

X et Y sont des atomes, reliés par liaison hydrogène, généralement électronégatifs ; Y a une seule paire d'électrons ou, plus rarement, un groupe avec des électrons π ; il doit être fortement polarisable, ce qui est le cas de l'azote qui

possède des doublets électroniques de valence non engagés dans des liaisons, et de ce fait, plus aisément déformables sous l'action d'un champ extérieur.

Dans un tel groupe, il est possible d'envisager un certain nombre de vibrations interatomiques caractéristiques:

- La vibration d'élongation νXH, où l'atome H se déplace selon l'axe X-Y.

- La vibration de déformation δ XH où l'atome H tend à être écarté de cet axe, mais vibre dans le plan des molécules.

- La vibration de déformation γXH, perpendiculairement à ce plan.

Les deux premiers types de vibrations correspondent à un domaine d'absorption facilement accessible à l'expérience. Il n'en est pas de même pour la troisième. On considérera d'abord les vibrations ν XH dont les fréquences correspondent à une région du spectre beaucoup moins encombrée que celle relative à δ XH.

Les fréquences correspondant à ces différentes variations ont été proposées par de nombreux auteurs, en particulier SHEPPARD[51] :

Vibrations	Sans liaison H	Avec liaison H
ν OH	3500-3700 cm^{-1} (aigu)	1700-3400 cm^{-1} (large)
δ OH	1200-1300 cm^{-1}	- 1400 cm^{-1}
γ OH	250-600 cm^{-1} (très large)	500-1000 cm^{-1} (large)

Un accroissement de l'attraction H .... Y se répercute sur la bande d'absorption due à XH :

- La fréquence diminue (environ 35 cm^{-1} par Kcal. $mole^{-1}$)
- Le contour est élargi.
- L'intensité totale est renforcée.

Si l'on recherche l'effet d'interaction mécanique entre les vibrations harmoniques XH et H .... Y, à l'aide des équations habituelles de vibrations d'une molécule triatomique, on trouve que, pour une valeur déterminée de la constante de force de XH, la fréquence croît lorsque la constante de force de H .... Y croît à partir de zéro. L'effet habituellement observé est de sens opposé : la fréquence propre à ν XH décroît notablement lorsque la force de la liaison H augmente ; il semble donc que la diminution de fréquence concorde avec celle de la force de la liaison XH.

D'autre part, l'anharmonicité des vibrations laisse apparaître dans les spectres de nouvelles bandes : ($\nu_i - \nu_j$, $\nu_i + \nu_j$). Une vibration anharmonique donnée peut partager son intensité avec nombre de fréquences harmoniques ; ainsi apparaît dans le spectre une bande large composée de nombreuses bandes secondaires.

b) - <u>Résultats</u> :

Le groupement OH est très fortement polaire et tend à s'associer avec d'autres groupements, même s'ils ont une faible polarité. La vibration ν OH correspondant au groupement hydroxyle libre n'est observable qu'en phase vapeur ou en solutions diluées, en solvants non polaries. Les fréquences propres à ν OH se situent entre 3000 et 3600 cm^{-1}. Il en est de même des fréquences propres à ν NH. D'après BUSWELL, DOWNING et RODEBUSH[52], l'absorption propre à NH serait plus faible que celle propre à OH. Nous avons enregistré préalablement les spectres des amines correspondant aux amino-alcools étudiés.

Les amino-alcools ont été étudiés en solution dans le tétrachlorure de carbone, non polaire et dans l'acétone, de plus forte polarité. Les tableaux VII et VIII groupent les diverses données expérimentales. Plusieurs spectres caractéristiques des diverses classes de produits ont été représentés figures 9 à 14. On signalera simplement à propos des vibrations δOH et γOH qu'il existe pour les amino-alcools à substituants aliphatiques des bandes d'absorption d'intensité faible à moyenne. Leur fréquence est : 1400 $\pm$ 10 cm^{-1}. Les valeurs de référence données par SHEPPARD[51] prouveraient, si nous ne disposions déjà des données relatives à ν OH, l'existence de perturbations intéressant le groupement hydroxyle.

Ajoutons que nous ne donnerons pas les valeurs des bandes γ CH, δ C-H et δ C-O, voisines respectivement de 2800-2900, 1750-1800 et 1050-1100 cm^{-1}, qui ne feraient qu'alourdir les tableaux. Quant aux autres bandes mineures, nous les passerons sous silence, leur analyse ne pouvant fournir de données décisives.

c) - Partie expérimentale :

Les mesures ont été faites grâce à un spectrographe LEITZ, à double faisceau, équipé d'un prisme en chlorure de sodium. Les fenêtres des cellules de mesure étaient également taillées dans des cristaux de chlorure de sodium. La pureté des solvants utilisés a été vérifiée grâce à leur spectre d'absorption. Le tétrachlorure de carbone donnant très peu d'absorption dans la région intéressant le groupement OH, on a pu utiliser de fortes épaisseurs de solution.

Les spectres, enregistrés de 1 à 15 μ , ont été réalisés à une température moyenne voisine de 29 $\pm$ 2° C. L'erreur faite sur les fréquences est d'environ $\pm$ 2 cm^{-1}.

TABLEAU VII - ν OH dans CCl_4 (l = 1 mm)

Amino-alcools	Concentration (moles/l)	Fréquences (cm^{-1})	Transmission (%)
$-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$	0,02	3570 3320 3230	0,96 0,84 0,85
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}$	0,08	3650 3410 3340-3380	0,91 0,40 0,39
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$	0,08	3630 (ép.) 3460 3300-3440	0,88 0,49 0,50
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\H\end{smallmatrix}$	0,06	3620 (ép.) 3340-3400 3270	0,91 0,46 0,49
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	0,09	3570 (ép.) 3330-3450	0,88 0,40
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\H\end{smallmatrix}$	0,03	3530 (ép.) 3300-3360	0,88 0,48
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$	0,02	3280-3340	0,68
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\CH_3\end{smallmatrix}$	0,07	3630 (ép.) 3370-3430	0,84 0,22
$-N\begin{smallmatrix}C_6H_5\\H\end{smallmatrix}$	0,11	3600	0,61
$-N\begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	0,09	3600 3500	0,65 0,72
$-N\begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$	0,01	3600 3450 3280-3300	0,92 0,83 0,82

TABLEAU VIII - νOH dans l'acétone (l = 0,2 mm)

Amino-alcools	Concentration (moles/l)	Fréquences (cm^{-1})	Transmission (%)
$-N\langle^{H}_{H}$	0,20	3500 (3450-3520)	0,37
$-N\langle^{CH_3}_{H}$	0,15	3460 (3400-3550)	0,75
$-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$	0,14	3475 (3350-3550)	0,67
$-N\langle^{C_2H_5}_{H}$	0,24	3460 (3375-3550)	0,57
$-N\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	0,24	3440 (3330-3500)	0,69
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{H}$	0,24	3480 (3300-3600)	0,31
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{C_2H_4OH}$	0,22	3430 (3150-3550)	0,20
$-N\langle^{C_2H_4OH}_{CH_3}$	0,17	3430 (3250-3550)	0,40
$-N\langle^{\Phi}_{H}$	0,16	3430 (3350-3500)	0,60
$-N\langle^{\Phi}_{C_2H_5}$	0,15	3450 (3350-3500)	0,61
$-N\langle^{\Phi}_{C_2H_4OH}$	0,12	3450 (3300-3550)	0,55

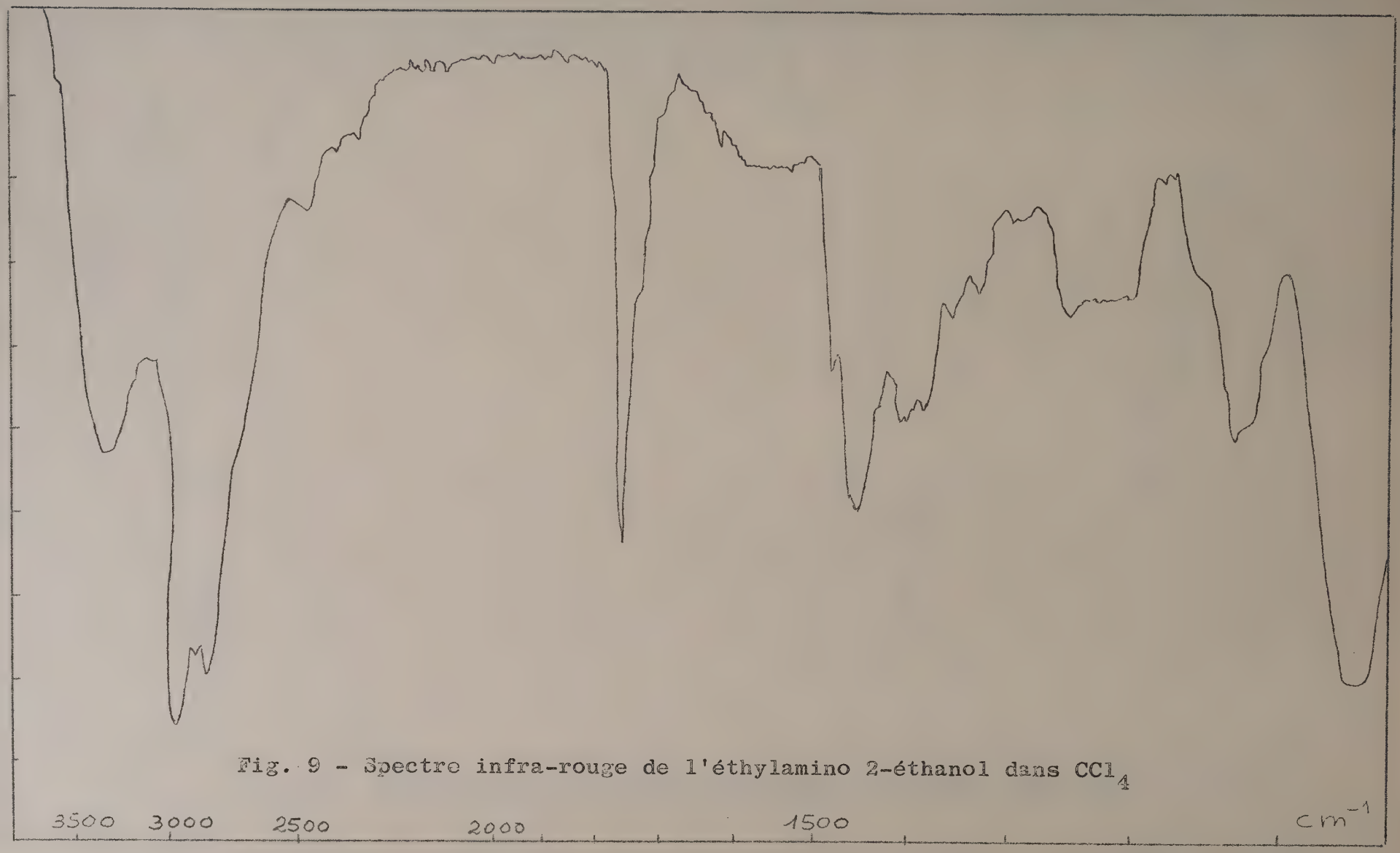


Fig. 9 - Spectre infra-rouge de l'éthylamino 2-éthanol dans CCl_4

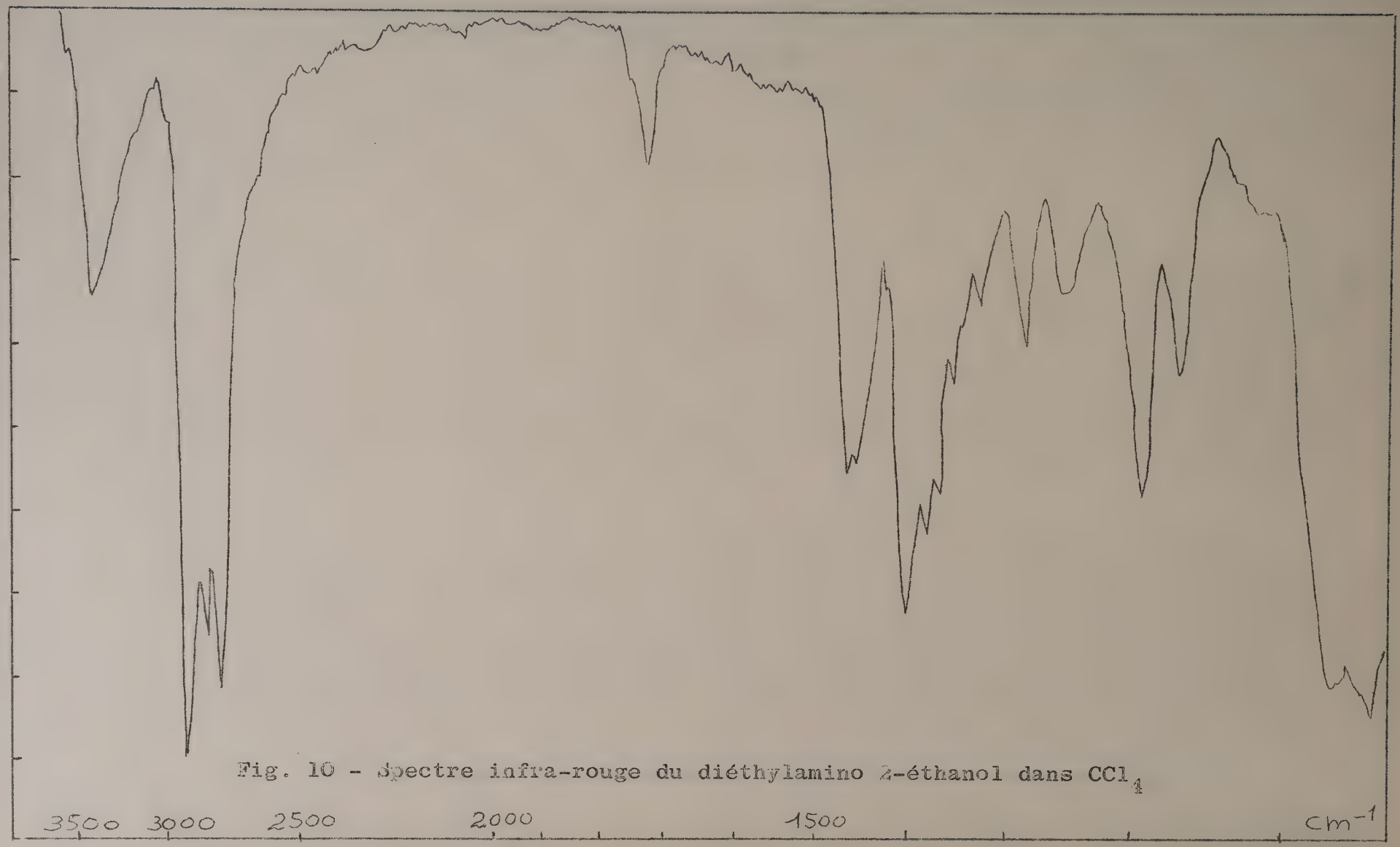


Fig. 10 - Spectre infra-rouge du diéthylamino 2-éthanol dans CCl_4

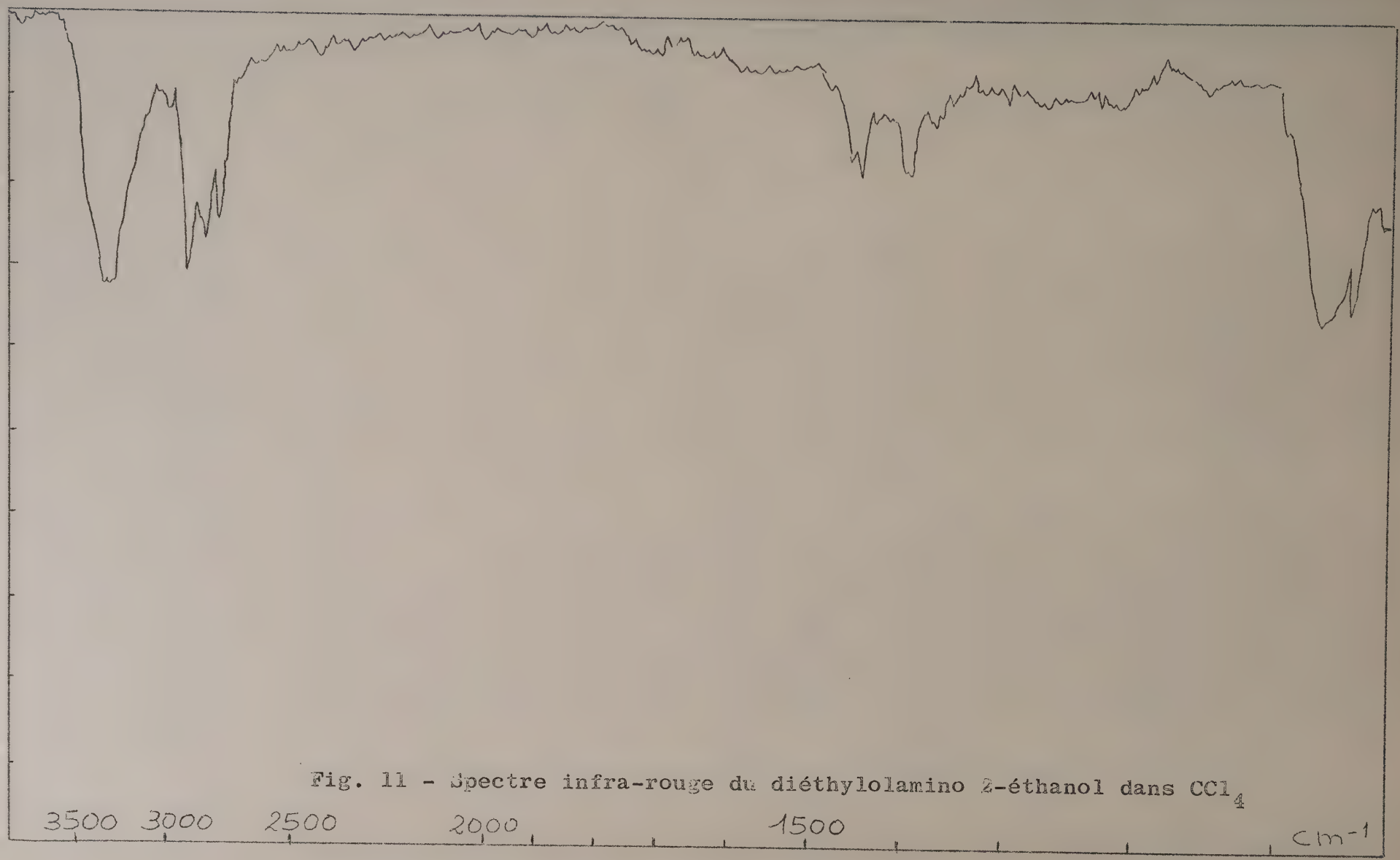


Fig. 11 - Spectre infra-rouge du diéthylolamino 2-éthanol dans CCl_4

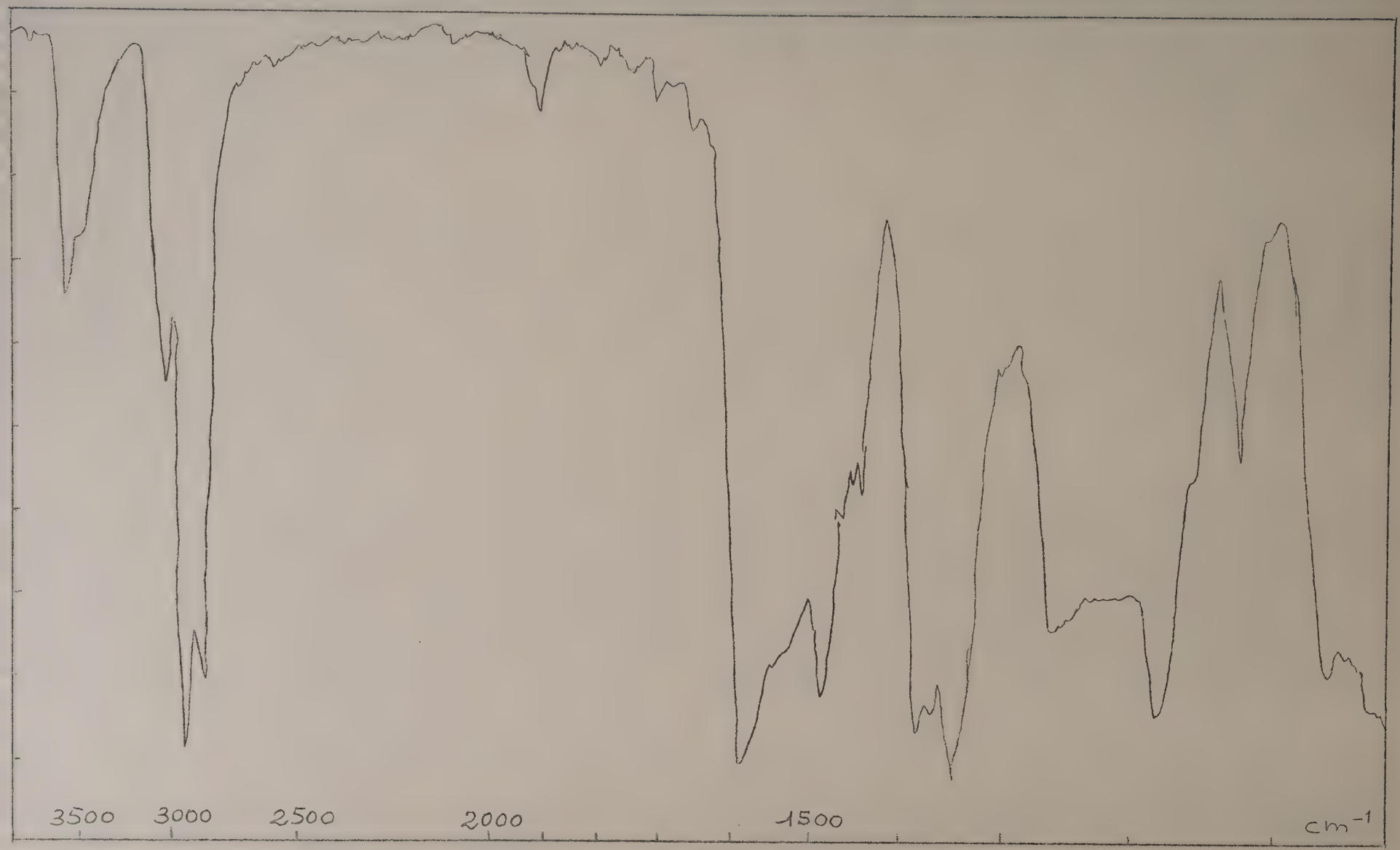


Fig. 12 - Spectre infra-rouge du phényléthylamino 2-éthanol dans CCl_4

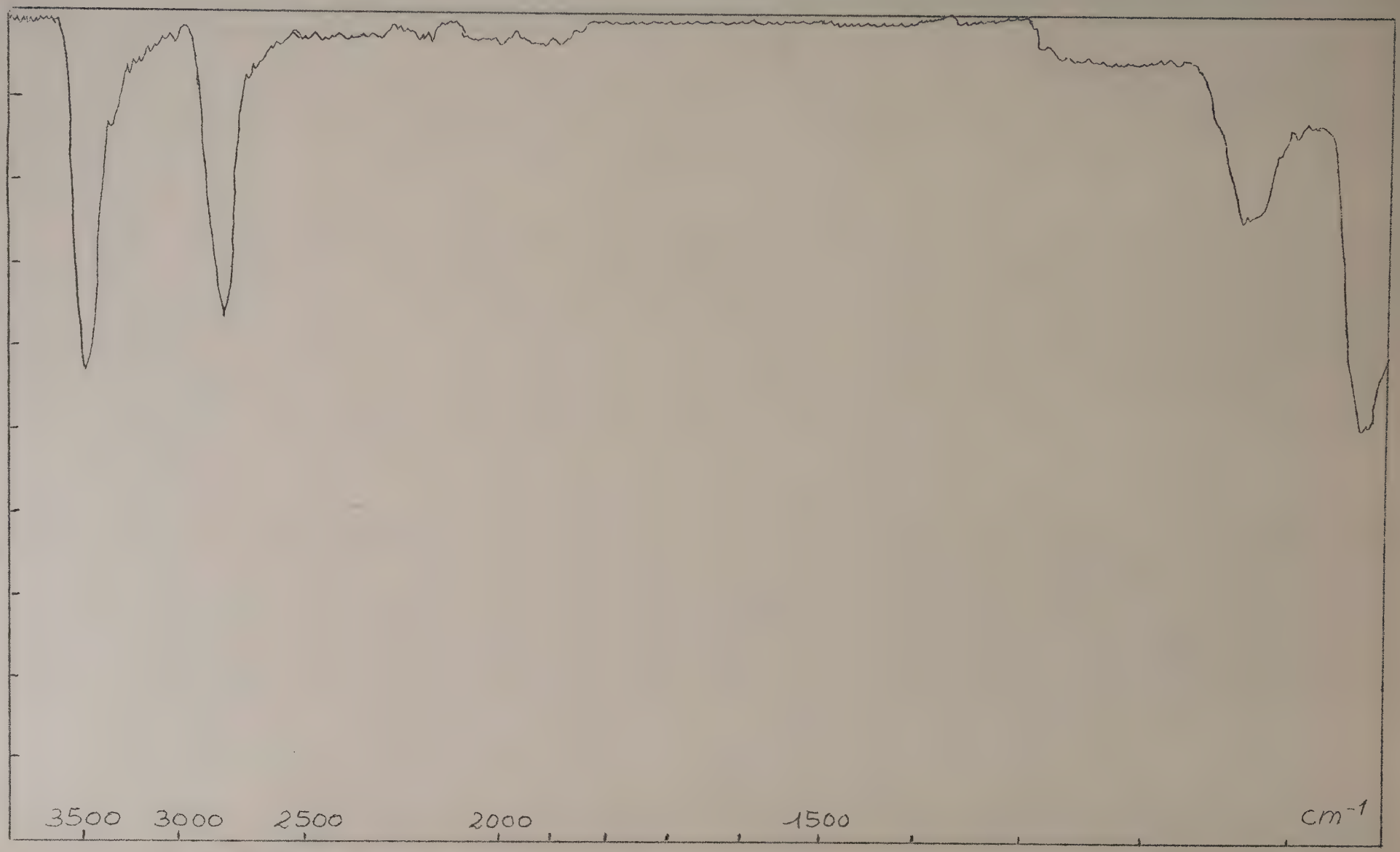


Fig. 13 - Spectre infra-rouge de l'éthylamino 2-éthanol dans l'acétone

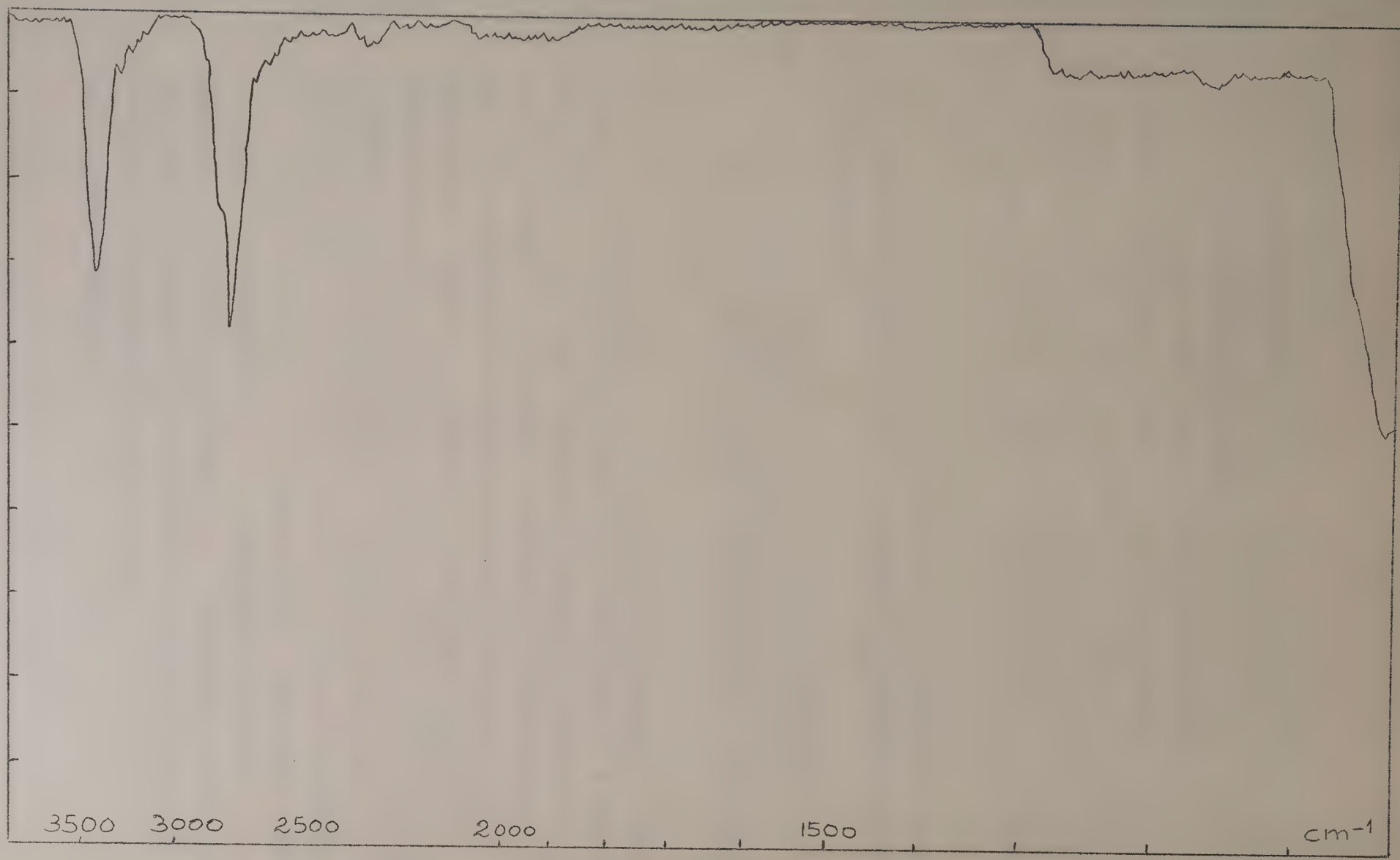


Fig. 14 - Spectre infra-rouge du diéthylamino 2-éthanol dans l'acétone

d) - Conclusions :

En milieu non polaire :

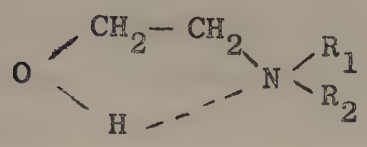
Si l'on prend comme terme de comparaison la fréquence ν OH libre à 3600 cm^{-1}, on peut observer que tous les amino-alcools étudiés présentent une absorption dont la fréquence a diminué : ces fréquences se situent entre 3300 et 3400 cm^{-1}. Seuls les phénylamino 2-éthanol et phényléthylamino 2-éthanol conduisent à une variation beaucoup plus faible.

Les perturbations pourraient être dues à l'existence de liaisons hydrogène. Les valeurs de $\Delta\nu_{OH}$ nous autorisent à différencier :

- Les amino-éthanols à substituants aliphatiques.
- Les amino-éthanols à substituants aromatiques.
- Les amino-éthanols porteurs de plusieurs fonctions alcool.

On peut penser que des liaisons hydrogène intermoléculaires apparaissent pour les amino-éthanols N-monosubstitués et les amino-éthanols porteurs de plusieurs fonctions alcool. La largeur des bandes n'est guère que de 60 cm^{-1} en moyenne. Les amino-éthanols N-disubstitués méritent un classement distinct : une liaison hydrogène intramoléculaire s'établirait entre l'atome d'hydrogène du groupement alcool et l'atome d'azote du groupement amine. Cette hypothèse s'appuie sur la grande valeur de $\Delta\nu_{OH}$ (150 à 300 cm^{-1}) et sur la largeur de la bande d'absorption. Une seconde confirmation est apportée par les essais effectués à diverses concentrations : on a maintenu le produit lc constant (l : épaisseur de cellule ; c : concentration du corps organique en solution). La dilution ne conduit à aucune variation de la fréquence ν OH, ce qui n'était pas le cas des autres composés.

La liaison intramoléculaire peut être schématisée :

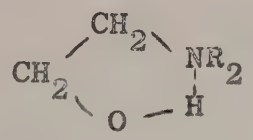


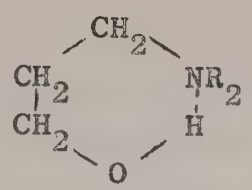
Les bandes ν OH libre sont, soit très peu intenses, soit absentes.

La force de cette liaison pourrait être voisine de 4 à 8 Kcal.mole^{-1}, selon les cas ; elle ne serait pas fondamentalement différente de celle d'une liaison intermoléculaire, les déplacements de fréquence respectifs étant assez voisins.

Nos conclusions ne rejoignent que partiellement celles de BERGMANN, GILAV et PINCHAS[53] qui croient à une chélation pour le méthylamino 2-éthanol et le phénylamino 2-éthanol. Nous ne pensons pas qu'une chélation intervienne pour les dérivés à substituant phényle ; les fréquences propres à OH libre y apparaissent, ou sont très peu perturbées. Les auteurs cités ont pu confondre la fréquence ν OH "associé" avec ν NH des amines aromatiques secondaires.

Par contre, nos conclusions sont en accord avec celles de HILBERT et coll.[54]. La chélation serait possible dans le cas des amino-alcools N-disubstitués. Les auteurs citent le γ-diéthylamino 3-propanol. Cette opinion est confirmée par FLETT[55], qui met en évidence la stabilité des cycles





à 5 ou 6 atomes. Cet auteur confirme que les dérivés phénylés ne donnent lieu à aucune liaison intramoléculaire. Seules, de faibles liaisons intermoléculaires pourraient se former, ce traduirait effectivement le déplacement peu important $\Delta\nu$ OH.

On peut brièvement considérer la nature de cette liaison hydrogène du type X-H...Y. Ce phénomène a été attribué à la fois à des effets purement électrostatiques et à une interaction mécanique quantique. Ces deux effets semblent exister chez les dérivés hydroxylés. FYFE[56] suggère qu'une liaison hydrogène consécutive à une interaction mécanique quantique implique le recouvrement de l'orbitale atomique 1s par l'orbitale asymétrique non liante de l'atome Y, cependant que d'autres théories penchent vers une liaison X-H en partie ionique, avec l'orbitale 1s partiellement disponible en vue de faciliter son recouvrement. Lorsque ces conditions ne sont pas remplies, des interactions électrostatiques peuvent néanmoins provoquer des déplacements de fréquence.

<u>En milieu acétonique</u> :

Dans ce milieu plus polaire, le comportement des composés étudiés ne varie guère. La fréquence ν OH apparaît dans la région 3300-3500 cm^{-1} ; le maximum de la bande d'absorption se situe de 3450 à 3500 cm^{-1}, selon les produits. Une action extérieure aux moléculesenvisagées s'exerce sur le groupement hydroxyle, le déplacement de fréquence étant imputable à l'action des molécules de solvant :

$$>C - O - H \ldots O = C<$$

La fréquence d'une telle vibration perturbée serait voisine de 3510 cm^{-1}[57] et résulterait de la constitution d'une liaison du type "single-bridge", d'environ 5 Kcal . $mole^{-1}$.

Il est regrettable que nous n'ayons pu étendre nos mesures à des milieux de plus forte polarité (formamides par exemple), pour des raisons d'ordre expérimental. Il paraît cependant établi que l'interaction entre groupements fonctionnels alcool et amine devient quasi inexistante dès que la polarité du milieu s'accroît au-delà d'une certaine valeur, certainement assez faible, mais délicate à préciser exactement. Seuls pourraient faire exception les amino-polyols. Il faut insister sur le fait que les configurations structurales des amino 2-éthanols N-substitués diffèrent suivant la polarité du milieu. Certains résultats des mesures potentiométriques, en milieu eau-dioxane, avaient laissé entrevoir cette conclusion. Il convient maintenant de préciser la prédominance de tel ou tel type de liaison, intra- ou intermoléculaire, ce dernier englobant deux catégories, selon que les molécules intéressées sont identiques ou non.

D - CRYOMETRIE :

Une confirmation de ces conclusions partielles peut être apportée par la cryométrie ; ainsi, la connaissance des masses moléculaires donnera une idée plus précise de l'importance de l'association. Il est possible de définir un indice d'association moyen f_A, quotient de la masse moléculaire déterminée expérimentalement, par la masse moléculaire calculée. WOLF et ses collaborateurs[58] ont ainsi calculé de nombreux indices d'association moyens relatifs à divers corps en solution dans des solvants variés, et cela grâce à la cryométrie, l'ébulliométrie, la viscosimétrie, etc... Comme en spectrographie Infra-rouge, nous avons réalisé des mesures en milieux polaire et non polaire.

Le dispositif expérimental utilisé reste celui qui a déjà été décrit pour la cryométrie en eutectique eau-nitrate de potassium. La température de fusion du tétrachlorure de carbone étant trop basse, on a choisi le benzène comme solvant non polaire.

Les masses moléculaires ont été calculées à partir de :

$$\Delta T = K \cdot \frac{m}{m + m'} \cdot \frac{1}{M} \qquad (32)$$

ΔT : abaissement de la température de congélation du solvant.
K : constante de l'agent cryoscopique.
m : masse de corps organique.
m' : masse solvant.
M : poids moléculaire du corps organique.

Nous opérions par refroidissement et obtenions des courbes T = f(t) semblables à celle qui est représentée sur la figure 15, relative à l'amino 2-éthanol.

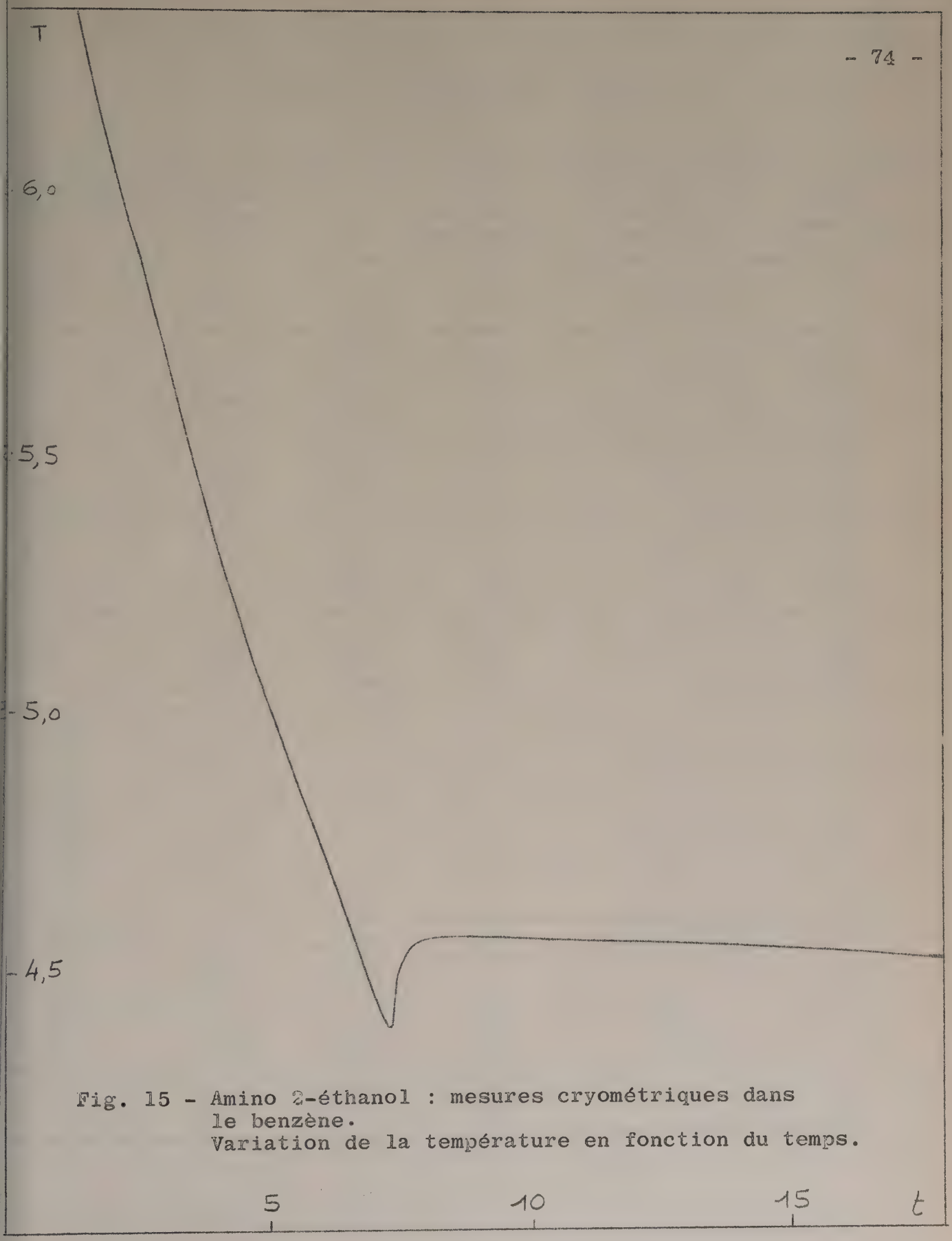
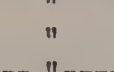
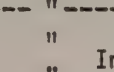
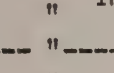


Fig. 15 - Amino 2-éthanol : mesures cryométriques dans le benzène.
Variation de la température en fonction du temps.

TABLEAU IX - Cryométrie dans le benzène

no-alcools	Concentration (moles/P)	T (ºC)	poids moléculaire expérimental	poids moléculaire calculé	Indice d'association
NH_2H	0,012	0,07	60	61,08	1
NH_2CH_3	0,050	0,205	106	75,11	1,41
	0,082	0,31	115		1,54
	0,160	0,53	131		1,75
$NH_2CH_3CH_3$	0,053	0,28	97	89,14	1,09
	0,101	0,53	98		1,10
	0,166	0,83	103		1,155
$NH_2C_2H_5$	0,039	0,19	106	89,14	1,19
	0,112	0,425	135		1,515
	0,246	0,69	183		2,055
$NH_2C_2H_5C_2H_5$	0,036	0,205	118	117,19	1,01
	0,075	0,45	119		1,015
	0,184	0,985	126		1,075
$NH_2C_2H_4OH$	Insoluble	-	-	105,14	-
$NH_2C_2H_4OH C_2H_4OH$	Insoluble	-	-	149,19	-
$NH_2C_2H_4OH CH_3$	0,057	0,165	238	119,20	2,00
$NH_2C_6H_5$	0,072	0,37	155	137,18	1,13
	0,133	0,615	170		1,24
$NH_2C_6H_4C_2H_5$	0,089	0,475	177	165,23	1,07
	0,258	1,215	200		1,21
$NH_2C_6H_4C_2H_4OH$	0,016	0,08	214	181,23	1,18
	0,023	0,10	239		1,32

TABLEAU X - Cryométrie dans l'eau

ino-alcools	Concentration (moles/l)	T (°C)	Poids moléculaire expérimental	Poids moléculaire calculé	Indice d'association
H H	0,175 0,291	0,31 0,555	63 61	61,06	≃ 1
CH_3 H	0,164 0,215	0,29 0,415	78 72	75,11	≃ 1
CH_3 CH_3	0,053 0,124	0,10 0,24	88 86	89,14	≃ 1
C_2H_5 H	0,097 0,190	0,18 0,36	90 88	89,14	≃ 1
C_2H_5 C_2H_5	0,081 0,130	0,15 0,235	118 120	117,19	≃ 1
C_2H_4OH H	0,178	0,345	101	105,14	≃ 1
C_2H_4OH C_2H_4OH	0,179	0,345	144	149,19	≃ 1
C_2H_4OH CH_3	0,115	0,22	117	119,20	≃ 1
 H	0,070 0,125	0,13 0,23	138 138	137,18	≃ 1
 C_2H_5	Insoluble	-	-	165,23	-
 C_2H_4OH	0,024	0,045	181	181,23	≃ 1

Les résultats figurent dans les tableaux IX et X.

Les conclusions apportées par la cryométrie confirment celles de la spectrométrie, et en particulier mettent l'accent sur la différenciation à faire entre l'influence des milieux polaire et non polaire sur la structure des amino-alcools.

En milieu non polaire :

Nous ne pensons pas que le remplacement du tétrachlorure de carbone par le benzène ait pu sensiblement modifier le comportement des amino-alcools. Les constantes diélectriques des deux solvants sont comparables. On est alors amené au même classement que celui précédemment établi :

- Les amino-alcools monosubstitués ou porteurs de plusieurs fonctions alcool ont des indices d'association assez élevés, souvent supérieurs à 2, conséquence de la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires et ceci pour des concentrations souvent inférieures à 0,1 M. C'est pour l'amino 2-éthanol, sans substituant aucun, que cette association semble la plus forte. Elle devrait dépendre simultanément et corrélativement du nombre de fonctions alcool portées par la molécule et du volume du substituant. La figure 16 donne la courbe $f_A = f(c)$, où f_A est l'indice d'association moyen de l'éthylamino 2-éthanol. Plusieurs schémas peuvent traduire les attractions intermoléculaires :

```
R          R          R
 \          \          \
  O - H ...  O - H ...  O - H ...
```

l'atome d'hydrogène de la fonction alcool étant lié à 2 atomes d'oxygène ;

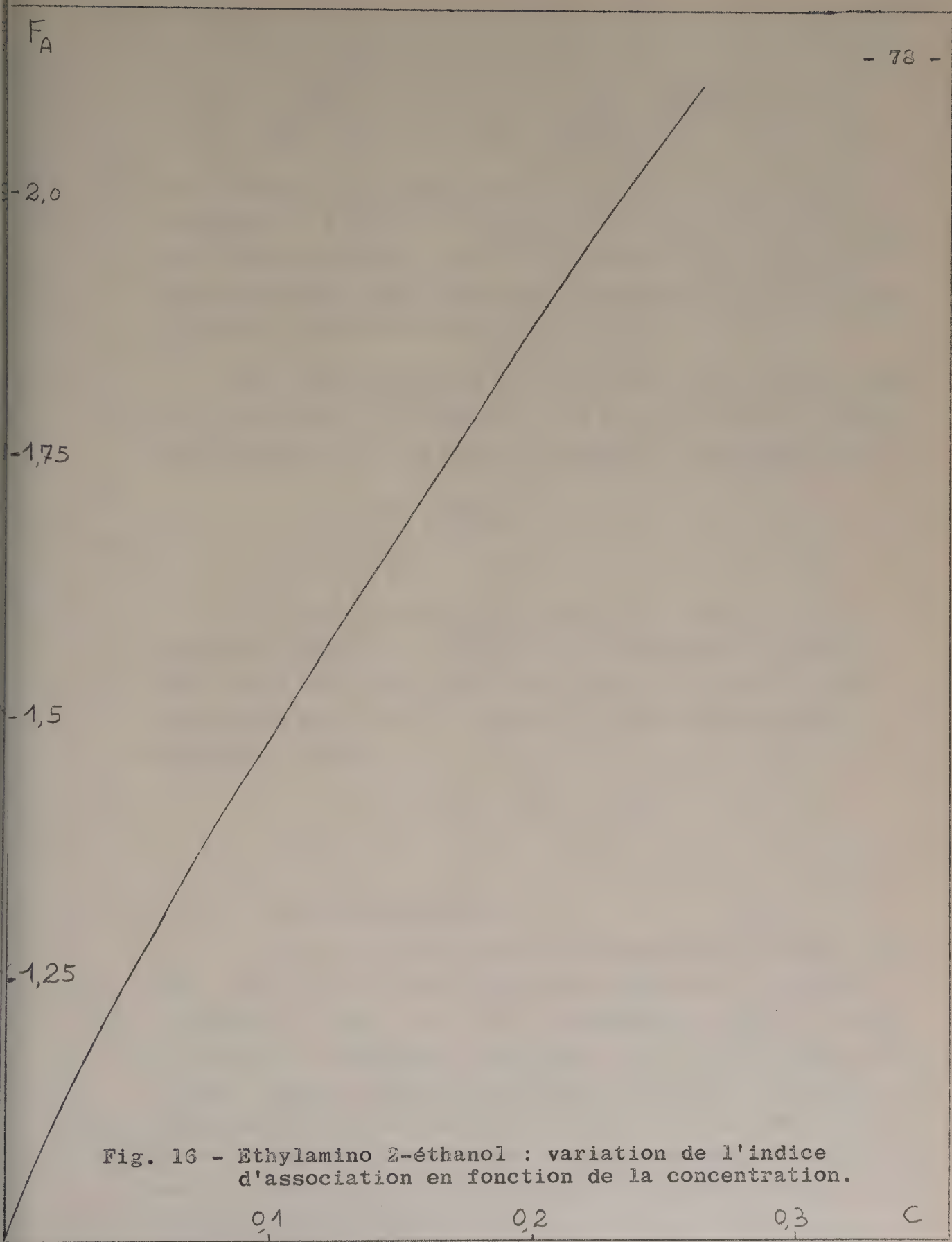
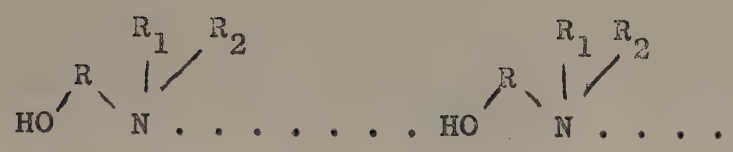
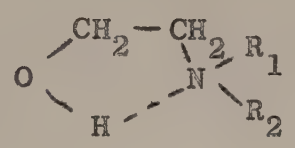


Fig. 16 - Ethylamino 2-éthanol : variation de l'indice d'association en fonction de la concentration.

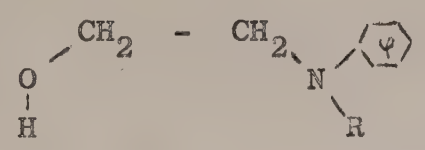


où la liaison hydrogène s'établirait entre les atomes d'oxygène et d'azote de molécules différentes. Ce dernier paraît moins probable, si l'on considère les polarités respectives des deux groupements hydroxyle et amine, mais il ne doit pas être rejeté a priori.

- Les amino-éthanols N-disubstitués, où l'association est très faible (1,10 pour 0,10 M dans le cas du diméthylamino 2-éthanol). Ils présenteraient une structure chélatée

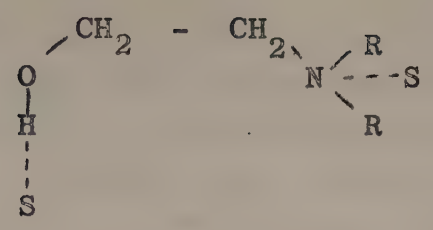


- Les amino-éthanols N-phénylés (à l'exception du phényléthylolamino 2-éthanol, où prédominent les deux fonctions alcool) montrent une association assez faible, résultant sans doute du facteur d'inhibition qu'est le groupement phényle.



<u>En milieu aqueux</u> :

Dans un milieu aussi fortement polaire que l'eau, toute association entre molécules organiques a disparu ; le facteur d'association est sensiblement égal à l'unité, aux erreurs d'expérience près, même pour des concentrations élevées. Aucune chélation ne semble possible ; le groupement hydroxyle est fortement hydrophile. L'interaction solvant-soluté a déjà été révélée par la spectrographie Infra-Rouge dans l'acétone. Les amino-éthanols en milieu polaire peuvent correspondre au schéma



le solvant étant également susceptible de manifester une attraction vis-à-vis de l'atome d'azote du groupement fonctionnel amine. Cette hypothèse a déjà été avancée lors de l'étude potentiométrique pour rendre compte de certaines anomalies de basicité. Le dipôle moléculaire s'oriente dans le champ dû aux moléculaires polaires environnantes.

E - MOMENTS DIPOLAIRES :

Il a paru judicieux d'apporter à cette étude des structures le concours de la connaissance des moments dipolaires des amino-éthanols. Les valeurs des moments de liaisons et de groupements préalablement établis ainsi que la valeur du moment dipolaire global permettent en effet de calculer les angles des liaisons interatomiques dans la molécule et, par eux, de mieux définir la répartition spatiale et la structure de la molécule, variables comme on l'a montré avec le milieu.

Peu de mesures ont été effectuées sur les amino-éthanols ; seuls, PEARCE et BERHENKE[59] et par la suite SCHWABE, GRAICHEN et SPIETHOFF[60] ont publié des résultats relatifs à certaines éthanolamines. (amino 2-éthanol, éthylolamino 2-éthanol, diéthylolamino 2-éthanol, méthyl-éthylolamino 2-éthanol). On a tenté de connaître les moments dipolaires des molécules :

$$CH_2OH - CH_2 - N \begin{matrix} \diagup R_1 \\ \diagdown R_2 \end{matrix}$$

La méthode des solutions diluées est utilisable en solvant à très faible constante diélectrique. Il aurait été souhaitable de réaliser les mesures avec un solvant déjà utilisé dans les autres déterminations expérimentales. Malheureusement, les solubilités limitées de certains produits dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone ont restreint les investigations. Les produits porteurs de plusieurs groupements hydroxyle, fortement polaires sont peu solubles dans le benzène et dans le tétrachlorure de carbone. Seul, le dioxane, déjà utilisé en potentiométrie, a permis d'obtenir des résultats pour tous les amino-éthanols.

On emploie un dipolmètre "Wissenschaftliche-Technische Werkstätten", utilisant le principe des battements hétérodynes. La cellule de mesure, où la température était maintenue à 25,0 ± 0,1° C, par un thermostat à circulation d'eau, comportait un condensateur annulaire à armatures revêtues d'or. Les mesures étaient reproductibles à 0,001 unité de constante diélectrique près. Les densités étaient mesurées au moyen d'un picnomètre en V, étalonné à 25° C, les indices de réfraction lus à la même température au réfractomètre d'ABBE et les solutions préparées par pesée et immédiatement utilisées.

Le benzène, exempt de thiophène, a été rectifié et conservé sur sodium et sa constante diélectrique ensuite vérifiée au moyen du dipolmètre.

Le dioxane a été purifié comme pour la potentiométrie.

L'étalonnage du dipolmètre a été effectué selon les indications du constructeur, au moyen de mélanges benzène-chlorobenzène, de constantes diélectriques connues.

Il est très probable, qu'à très faibles concentrations, les phénomènes d'association sont très faibles et même négligeables, ce qui ne risque donc pas de causer d'erreur d'extrapolation, lors de l'évaluation de la polarisation molaire.

Soient :

M_1, M_2 : masses moléculaires du solvant et du produit.

x_1, x_2 : fractions molaires de solvant et de produit.

ε : la constante diélectrique de la solution considérée.

d_4^{25} : masse spécifique de la solution.

La polarisation molaire $P_{1,2}$ est alors donnée par l'équation

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{d_4^{25}} \qquad (33)$$

La polarisation molaire du produit étudié, sera P_2, résultant de l'extrapolation $x_2 \rightarrow 0$ de la droite $P_{1,2} = f(x_2)$. La polarisation de distorsion P_D est prise a priori égale à 1,05 P_E,

$$P_D = P_E + 5\ \%\ P_E = \frac{105}{100} P_E \qquad (34)$$

P_E : polarisation électronique.

$$P_E = R_M^D \qquad (35)$$

R_M^D : réfraction molaire du produit.

$$R_M^D = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_{2\ 4}^{25}} \qquad (36)$$

sauf pour les solides pour lesquels elle a été calculée à partir des incréments d'atomes et de liaisons.

n_2 : indice de réfraction du produit à 25° C par rapport à la raie D du sodium.

$d_{2\ 4}^{25}$: masse spécifique du même produit.

La formule de DEBYE permet d'écrire :

$$\mu = 0{,}0128 \sqrt{(P_2 - P_D)\ T} \qquad (37)$$

μ : moment dipolaire, exprimé en debye.

T : température absolue.

TABLEAU XI

Moments dipolaires dans le benzène

Amino-alcools	P_2	R_M^D	P_D	μ (debye)
$-N\langle^{CH_3}_{H}$	118,45	20,99	22,04	2,17
$-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$	127,23	25,93	27,23	2,21
$-N\langle^{C_2H_5}_{H}$	144,88	25,66	26,94	2,40
$-N\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	157,67	35,03	36,78	2,43
$-N\langle^{\varphi}_{H}$	128,69	41,41	43,48	2,04
$-N\langle^{\varphi}_{C_2H_5}$	135,44	51,78	54,37	1,99

TABLEAU XII

Moments dipolaires dans le dioxane

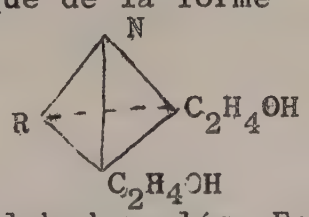
Amino-alcools	P_2	R_M^D	P_D	μ (debye)
$-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$	122,61	16,31	17,12	2,27
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}$	116,67	20,99	22,04	2,15
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$	120,99	25,93	27,23	2,14
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\H\end{smallmatrix}$	135,24	25,66	26,94	2,30
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	153,72	35,03	36,78	2,39
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\H\end{smallmatrix}$	180,99	27,04	28,39	2,73
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$	277,78	37,81	39,70	3,41
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\CH_3\end{smallmatrix}$	177,25	31,88	33,47	2,65
$-N\begin{smallmatrix}\varphi\\H\end{smallmatrix}$	137,24	41,41	43,48	2,14
$-N\begin{smallmatrix}\varphi\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	134,63	51,78	54,37	1,98
$-N\begin{smallmatrix}\varphi\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$	135,44	53,30	55,96	2,49

Les valeurs indiquées dans les tableaux XI et XII montrent bien, aux erreurs expérimentales près, que les moments dipolaires des amino-alcools varient peu du benzène au dioxane. Au contraire, on y remarquera les fortes valeurs relatives affectées aux aminopolyols, nettement supérieures à celles des mono-alcools.

Amino 2-éthanol	2,27 d.
Ethylolamino 2-éthanol	2,73 d.
Diéthylolamino 2-éthanol	3,41 d.
Méthyléthylolamino 2-éthanol	2,65 d.

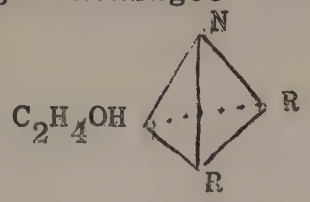
Enfin, ces tableaux précisent que les moments dipolaires des amino mono-alcools sont supérieurs à ceux des alcools correspondants, voisins de 1,5-1,7 d.[61], le ou les moments N-H et N-R se composant en effet avec le moment O-H, selon un angle, variable en fonction du composé.

Quelle structure dès lors attribuer à ces produits ? PEARCE et BERHENKE[59] ont proposé, à partir des valeurs des moments de liaisons et groupements (OH, NH) une représentation spatiale, tétraédrique de la forme



pour les composés polyhydroxylés. En négligeant la valeur du moment N-C, ces auteurs ont calculé le moment dipolaire de ces produits à partir de la valeur des groupements OH (1,7 debye), et NH (1,33d), et ils ont évalué les angles $\widehat{CNC}$. On comprend dès lors l'exaltation du moment dipolaire, en particulier pour le diéthylolamino 2-éthanol (3,41 d) porteur de trois fonctions alcool.

Nous n'entrerons pas dans le détail des calculs relatifs aux différents amino-alcools. Signalons simplement que, dans le cas des mono-amino-alcools, une configuration de la forme déjà envisagée



semble trouver une justification. Il apparaît cependant qu'il n'est plus légitime de poser $\mu_{N-C} = 0$. La différence non négligeable entre les moments dipolaires des composés mono- et disubstitués appuie par ailleurs nos hypothèses sur les structures respectives de ceux-ci.

F - CONCLUSION :

Résumons brièvement les principales constatations déduites des résultats expérimentaux.

Les amino-éthanols N-substués présentent un comportement fort intéressant dans sa variété, les différences étant dues autant à la structure propre de chaque composé qu'au changement de milieu.

En milieu polaire, les amino-alcools présentent un comportement assez voisin les uns des autres ; leur groupement hydroxyle est attiré par le solvant.

En milieu de faible constante diélectrique, les amino-alcools tendent à se replier sur eux-mêmes, les groupements fonctionnels amine et alcool occupant des positions plus voisines, et pouvant même être intéressés par une liaison hydrogène intramoléculaire. Sinon, des liaisons intermoléculaires s'établissent.

Le cas des aminopolyols est particulier. L'association intermoléculaire y est forte. Elle résulte de la forte polarité provenant de la multiplicité des groupements hydroxyles.

De façon générale, l'indroduction d'un groupement phényle défavorise les actions intramoléculaires. Elle ne peut cependant contrebalancer l'influence associative émanant de la présence simultanée de deux groupements hydroxyles (phényl, éthylolamino 2-éthanol).

Les conclusions précédentes conduisent très naturellement à la recherche éventuelle de composés métalliques dans lesquels l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle alcoolique, diversement sollicité dans les circonstances étudiées, serait remplacé par un métal. Complexes et chélates métalliques, s'ils existent, donneraient de précieux renseignements propres à éclairer le problème de la structure de ces composés polyfonctionnels.

CHAPITRE II

COMPLEXES METALLIQUES DES AMINO-ETHANOLS N-SUBSTITUES

A - COMPLEXES CUIVRIQUES :

L'ion cuivrique Cu (II) est susceptible de former des liaisons de coordination. La littérature présente des travaux[62 à 72] sur les composés cuivriques de divers amino-alcools. Ils ne conduisent pas à des résultats généraux. La plupart se restreignent au milieu aqueux, suggérant quelquefois la possibilité de comportements variés suivant le milieu de dissolution.

I - ETUDE QUALITATIVE EN MILIEU AQUEUX :

a) - Potentiométrie

Cette méthode ancienne et générale repose sur la mesure de la concentration en ions hydrogène d'une solution contenant des quantités connues d'ion métallique, d'acide libre et d'agents complexants.

Un millivoltmètre électronique, permettait d'apprécier le centième d'unité pH ; l'électrode de mesure était une électrode de verre. Une électrode au calomel constituait l'électrode de référence. Les mesures étaient faites à 25,0 $\pm$ 0,1° C.

L'addition à une solution aqueuse diluée de sel cuivrique (environ 0,1 M) d'une solution aqueuse également diluée d'un amino-alcool (0,1 M) produit une précipitation. La phase liquide est bleu soutenu, la phase solide bleu turquoise. Il s'agit d'un sel basique de cuivre qui disparaît par addition supplémentaire de complexant ; le liquide libéré du précipité devient bleu-violet ou pourpre, sauf pour les amino-alcools à substituant aromatique, pour lesquels il demeure vert. Dans chaque cas, la couleur finale est tout-à-fait différente de la couleur initiale de la solution diluée d'ions Cu (II). On pense à la formation de complexes cuivriques polyamminés. On se propose de rechercher le nombre de molécules organiques éventuellement fixées à l'ion métallique.

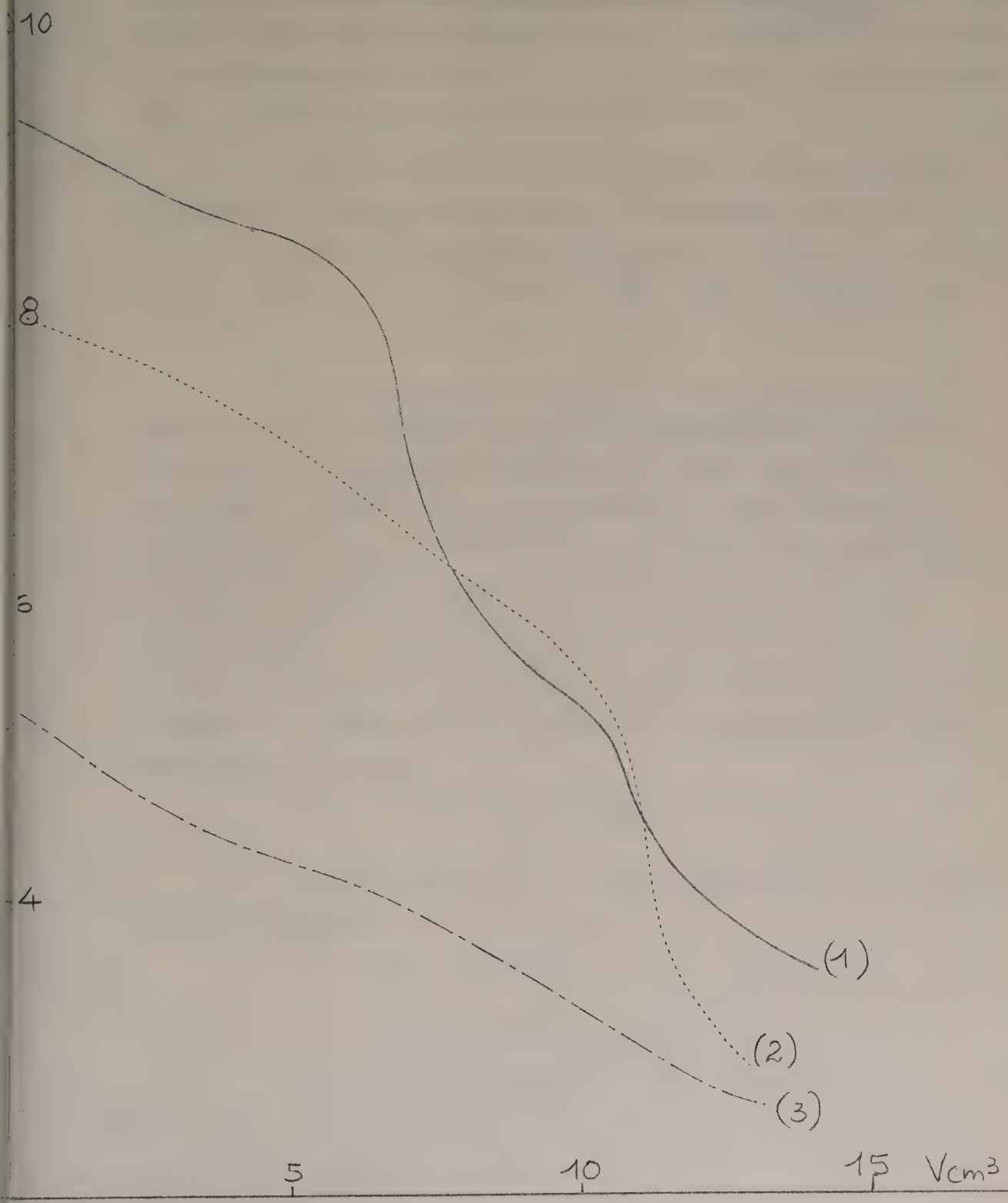
On place dans la cellule de mesure

$2\ cm^3\ Cu^{++}$ 0,1 M
$10\ cm^3$ AH 0,1 M

auxquels on ajoute un acide minéral (H_2SO_4 ou HCl 0,1 N).

A l'exception des amino-alcools à substituant phénylé, les solutions d'amino-alcool conduisent à des pH qui varient brusquement à deux reprises, au cours de l'addition des ions H^+. Les courbes correspondantes $pH = f(v_{H^+})$ le montrent clairement. De la valeur Δv séparant les deux abscisses des points correspondants, on peut déduire que les amino-éthanols envisagés donnent des complexes cuivriques tétramminés. Le diéthylolamino 2-éthanol donne des complexes diamminés. Quelques courbes de titrage, relatives à l'amino 2-éthanol, au diéthylolamino 2-éthanol et au phénylamino 2-éthanol ont été rassemblées sur la figure 17.

Fig. 17 - Potentiométrie des complexes cuivriques :
(1) : amino 2-éthanol.
(2) : diéthylamino 2-éthanol
(3) : phénylamino 2-éthanol.



L'addition à la même solution aqueuse diluée de sel cuivrique d'une solution aqueuse concentrée d'amino-alcool empêche la formation du sel. On observe différentes colorations du bleu-vert au bleu ou violet caractéristiques de la formation de composés polyamminés.

Ceci n'est pas valable pour les amino-éthanols N-phénylés dont la solubilité est beaucoup plus faible que celle de leurs homologues aliphatiques, et dont le comportement nous était déjà apparu comme étant foncièrement différent des autres.

Le sel basique obtenu au cours du mélange de deux solutions diluées avait été identifié par certains auteurs à l'hydroxyde de cuivre. Il n'en est rien : en effet, l'addition d'une solution d'amino-alcool à une solution de Cu (II) montre que la courbe correspondant à la fonction $pH = f(v_{AH})$ est la même quel que soit l'amino-alcool. Une variation brusque du pH apparaît lorsque 3/2 molécules d'amino-alcool s'ajoutent à 1 molécule de sel cuivrique (Fig. 18). Ainsi se vérifieraient les hypothèses de WERNER[73], DUBSKY[74], BINDER[75] attribuant à ces sels basiques la formule

$$\left[Cu \left\{ Cu(OH)_2 \right\}_3\right]^{++}$$

Le précipité apparaissant en présence de divers anions, on suggère les formules

$$\left[Cu \left\{ Cu(OH)_2 \right\}_3\right]^{++} \quad SO_4^{--}$$

$$\left[Cu \left\{ Cu(OH)_2 \right\}_3\right]^{++} \quad Cl_2^{--}$$

$$\left[Cu \left\{ Cu(OH)_2 \right\}_3\right]^{++} \quad (NO_3)_2^{--}$$

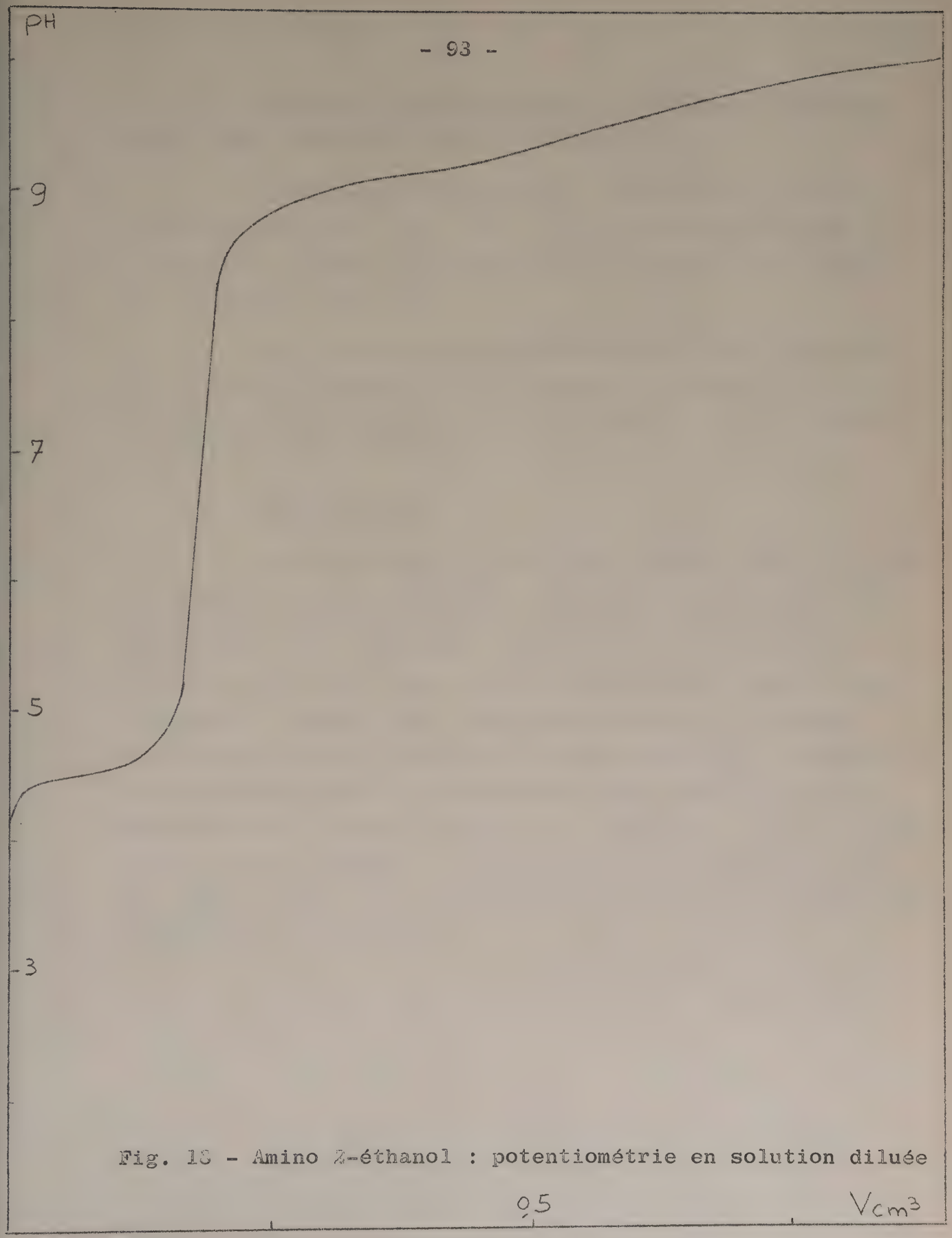


Fig. 18 - Amino 2-éthanol : potentiométrie en solution diluée

Ces sels basiques précipitent dans un intervalle de pH assez restreint, de pH 4 à 6 environ.

Ils se décomposent sous l'action de la chaleur, lentement vers 100°, de plus en plus rapidement lorsque la température s'élève. La décomposition totale du sel conduit à l'oxyde cuivrique CuO.

Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau, dans les solvants hydroxylés, et d'une manière générale dans les solvants polaires ou non. Ils sont cependant solubilisés par les acides, même dilués.

b) - Polarographie :

La méthode potentiométrique restant inefficace pour les amino-éthanols N-phénylés, nous avons tenté d'employer la méthode polarographique. La technique de HEYROVSKY et ILKOVIC[76], et LINGANE[77] montre que les potentiels de réduction des ions métalliques à l'électrode à gouttes sont déplacés en général vers des valeurs négatives, lorsque l'ion considéré est complexé. La variation $\Delta E_{1/2}$ du potentiel de demi-palier avec la concentration du complexant permet également de trouver la formule du complexe ou chélate formé, ainsi que sa constante de stabilité. Il est nécessaire que la réduction de l'ion métallique à l'électrode à gouttes soit un phénomène réversible.

La courbe représentant les variations de $E_{1/2}$ avec log (AH) devrait être une droite de pente $- p \frac{0,0591}{n}$. Le nombre de molécules organiques liées à l'ion métallique central peut être obtenu à partir des valeurs de $E_{1/2}$ aux différentes concentrations de complexant. Quant à la valeur de la constante de stabilité, elle peut être évaluée en considérant la différence entre la valeur de ce potentiel pour l'ion métallique seul dans les mêmes conditions.

Les données expérimentales sont recueillies grâce à un polarographe A.O.I.P. La température de 25° C était constante. L'électrode de référence était du type calomel saturé, avec pont KCl-agar-agar. Les solutions étaient désaérées par barbotage d'un courant d'azote. Les mesures polarographiques étaient effectuées dans les conditions suivantes :

5 cm^3 KNO_3 2,5 M (Electrolyte support)
0,5 cm^3 Cu^{++} 0,1 M
10 cm^3 solution de complexant à concentrations variables
Gélatine à 1 % en tant que suppresseur de maxima.

Deux amino-alcools ont été étudiés par cette méthode : le phénylamino 2-éthanol et le phényléthylolamino 2-éthanol ; le troisième amino-éthanol N-phénylé, le phényl éthylamino 2-éthanol était insoluble dans ces conditions. L'amino 2-éthanol a été comparé aux deux amino-alcools précédents ; les résultats ont été confrontés avec ceux obtenus par FLANNERY et coll.[1]. L'accord est satisfaisant.

Les potentiels de demi-palier du phénylamino 2-éthanol et du phényléthylolamino 2-éthanol sont pratiquement constants quelle que soit la concentration.

La formation de complexes ou chélates entre Cu^{++} et les complexants phénylés étudiés semble improbable. Pour confirmer ces conclusions, on a voulu encore faire appel à la spectrophotométrie, et plus spécialement à la méthode des variations continues de JOB[78,79].

Remarque :

Signalons les travaux de M.A. LOSHKAREV et M.G. DIKOVA[80] relatifs à l'étude polarographique des complexes parmi lesquels figure le phénylamino 2-éthanol. Les auteurs soulèvent le problème de phénomènes secondaires apparaissant à l'électrode et dûs au dépôt du corps organique sur l'électrode. Ces phénomènes secondaires modifieraient évidemment le processus primaire.

c) - Spectrophotométrie :

La méthode des variations continues de JOB peut être appliquée à diverses techniques expérimentales ; elle permet de déceler la présence d'un complexe en solution et est susceptible d'être étendue au cas de plusieurs complexes.

Mélangeons x cm^3 d'une solution de sel cuivrique de concentration m et (1 - x) cm^3 d'une solution d'AH de même concentration, toutes deux préparées dans une solution saline de concentration m' ($m' \gg m$). La méthode de JOB étant applicable à l'absorption lumineuse, on détermine les densités optiques des solutions. Celles-ci peuvent être reliées par une équation simple :

$$y = \Delta - \Delta_1 = f(x) \qquad (38)$$

$$(0 < x < 1)$$

Δ : densité optique du mélange.

Δ_1 : densité optique de la solution si aucune réaction n'intervient entre Cu (II) et AH.

Le composé organique étant incolore, l'examen de l'absorption lumineuse dans la région du spectre visible conduit à la simplification : $\Delta_{AH} = 0$. Donc :

$$\Delta_1 = \Delta_{Cu^{++}} \qquad (39)$$

Dans le cas d'un seul complexe $Cu(AH)_n$, la valeur maximum de y correspond à une abscisse x_M dont on déduit le nombre n de molécules organiques liées au métal :

$$n = \frac{1 - x_M}{x_M} \qquad (40)$$

Dans le cas de deux complexes $Cu(AH)_n$ et $Cu(AH)_{n+p}$, VOSBURGH et COOPER[81] ont montré que le nombre de molécules liées au métal serait :

$$n = \frac{1 - x_M}{x_M} + \frac{p(p + n) \quad Cu(AH)_{n+p}}{x_M \cdot m} \qquad (41)$$

La méthode expérimentale utilisée est celle exposée dans la première partie, pour les amino-éthanols N-substitués en milieu eau-éthylène diamine. La solution initiale d'ions Cu (II) est 0,1 M. Le pH des solutions est toujours amené à 4,01. Toutes contiennent une importante quantité de phtalate acide de potassium, introduite grâce à une solution mère 0,05 M. On mesure préalablement l'absorption de Cu (II), à pH = 4,01 et à diverses concentrations.

De même, on vérifie que l'absorption des corps organiques au même pH et dans un domaine de longueur d'onde identique était nulle. Les mesures d'absorption relative sont faites sur deux cuves :

cuve de mesure $\begin{cases} (3 - x)\ cm^3\ Cu^{++}\ 0{,}1\ M \\ x\ cm^3\ AH\ 0{,}1\ M \\ 15\ cm^3\ \text{phtalate} \end{cases}$

cuve de référence $\begin{cases} 3\ cm^3\ \text{eau} \\ 15\ cm^3\ \text{phtalate} \end{cases}$

Dans les mêmes conditions, l'absorption de Cu^{++} est connue et celle de HA est nulle. Il est aisé de déterminer la différence :

$$y = \Delta\ (Cu^{++} + AH) - \Delta\ (Cu^{++}) \qquad (38)$$

L'absorption est mesurée entre 6000 et 11000 Å. Le maximum d'absorption est environ à 7400 Å.

Dans ces conditions aucun maximum n'apparaît sur la courbe de JOB. On a remarqué d'autre part que la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption restait la même lorsque les concentrations relatives variaient.

Le phényléthylamino 2-éthanol ($-N\langle^{\Psi}_{C_2H_5}$) est insoluble dans les conditions expérimentales.

Cette nouvelle méthode confirme donc les résultats acquis par potentiométrie et polarographie. Les amino-éthanols à substituant aromatique ne formeraient ni complexes ni chélates cuivriques.

Le groupe des amino-alcools N-phénylés est en fait celui d'anilines substituées étudié par S. PRASAD et P.D. SHARMA[82]. Ces auteurs n'ont pas décelé de complexes métalliques ; ils suggèrent cependant la possibilité pour l'aniline de donner un composé comportant 2 molécules organiques pour une de cuivre et ne négligent pas la possibilité de faibles liaisons de coordination entre l'ion métallique et le noyau aromatique.

II - ETUDE QUANTITATIVE EN MILIEU AQUEUX :

Les constantes de stabilité des composés métalliques seront déterminées par potentiométrie.

Le pH d'un milieu est directement affecté par la formation d'un complexe ou d'un chélate métallique, puisque les agents complexants sont des acides ou des bases.
Il y a donc diminution de concentration du réactif ou augmentation de la concentration en ion H^+.

Fonction de formation :

Soient :

M l'ion métallique
AH le complexant

BJERRUM[14] tenant compte des équilibres successifs

$$M + AH \rightleftharpoons \{M(AH)\}$$

$$\{M(AH)\} + AH \rightleftharpoons \{M(AH)_2\}$$

$$\{M(AH)_2\} + AH \rightleftharpoons \{M(AH)_3\}$$

$$\{M(AH)_{n-1}\} + AH \rightleftharpoons \{M(AH)_n\}$$

et de l'équilibre global

$$M + nAH \rightleftharpoons \{M(AH)_n\}$$

définit les constantes d'instabilité intermédiaires :

$$k_n = \frac{|\{M(AH)_{n-1}\}| \cdot |AH|}{|\{M(AH)_n\}|} \qquad (42)$$

$$k_{n-1} = \frac{|\{M(AH)_{n-2}\}| \cdot |AH|}{|\{M(AH)_{n-1}\}|} \qquad (43)$$

$$k_1 = \frac{|M| \cdot |A|}{|\{M(AH)\}|} \qquad (44)$$

et la constante d'instabilité globale :

$$K_n = \frac{|M| \cdot |AH|^n}{|\{M(AH)_n\}|} \qquad (45)$$

$$K_n = k_1 \cdot k_2 \cdot\cdot k_i \ldots k_{n-1} \cdot k_n \qquad (46)$$

On définit les constantes de stabilité intermédiaires $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_i \ldots \alpha_n$

$$\alpha_i = \frac{1}{k_i} \qquad (47)$$

et la constante de stabilité globale

$$\chi = \frac{1}{K_n} \qquad (48)$$

$$\chi = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \ldots \alpha_i \ldots \alpha_n \qquad (49)$$

<u>Le nombre de formation</u> est défini comme le nombre moyen de groupes donneurs liés par ion métallique, sous quelque forme qu'il se trouve :

$$\bar{n} = \frac{|\{M(AH)\}| + 2|\{M(AH)\}_2| \ldots + n|\{M(AH)_n\}|}{|M| + |\{M(AH)\}| + |\{M(AH)_2\}| \ldots |\{M(AH)_n\}|} \qquad (50)$$

On peut exprimer $\bar{n}$ en fonction de (AH) et des constantes de stabilité successives $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ ... $\varkappa_i$ ... $\varkappa_n$. On obtient alors l'expression :

$$\bar{n} = \frac{\varkappa_1 |AH| + 2\,\varkappa_1.\varkappa_2\,|AH|^2 \ldots + n\,\varkappa_1.\varkappa_2 \ldots \varkappa_n\,|AH|^n}{1 + \varkappa_1 |AH| + \varkappa_1\varkappa_2\,|AH|^2 \ldots + \varkappa_1\varkappa_2 \ldots \varkappa_n\,|AH|^n} \qquad (51)$$

Cette équation est la <u>fonction de formation</u> du système. Lors du calcul des constantes d'instabilité d'un système, nous calculerons également $\bar{n}$ et tracerons la courbe représentant graphiquement la fonction

$$\bar{n} = f(pAH) = f(-\log AH),$$

appelée <u>courbe de formation</u>.

Expérimentalement, on utilise une méthode donnant directement AH ou permettant de le calculer. La valeur de $\bar{n}$ peut être déterminée alors par :

$$\bar{n} = \frac{c_{AH} - (AH)}{c_M} \qquad (52)$$

où c_M est la concentration totale de tous les composés métalliques.

c_{AH} est la concentration totale du complexant présent (pour simplifier, on supposera que la concentration est égale à l'activité).

$\bar{n}$ étant connu, le calcul des constantes de stabilité se ramène à la résolution d'un système de n équations linéaires à n inconnues.

Il est possible de simplifier ce problème. En effet, on peut penser que le rapport de deux constantes successives est déterminé d'un point de vue statistique. La tendance d'un composé à éjecter un groupe est proportionnelle à p, nombre de groupes déjà fixés, et la tendance à fixer un groupe supplémentaire est proportionnelle à (m - p), nombre de positions non remplies.

Par conséquent, le rapport de deux constantes successives est :

$$\frac{x_p}{x_{p+1}} = \frac{(n - p + 1) \cdot (p + 1)}{(n - p) \cdot p} \qquad (53)$$

BJERRUM a introduit le facteur de répartition x, entre deux constantes successives, tel que :

$$\frac{x_n}{x_{n+1}} = \frac{(n - p + 1) \cdot (p + 1)}{(n - p) \cdot p} \qquad (54)$$

En résumé, si les constantes successives diffèrent suffisamment les unes des autres, on pourra réduire ces équations à des formules approximatives plus simples, en supposant que deux complexes seulement existent en solution. Alors $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$, et en première approximation :

$$x_p = \frac{1}{(AH)} \quad \bar{n} = n - \frac{1}{2} \qquad (55)$$

La concentration totale en complexant C°_{AH} est donnée par la somme :

$$C^{\circ}_{AH} = (AH) + (AH_2^+) + \bar{n}\, c_{Cu^{++}} \qquad (56)$$

où (AH) et (AH_2^+) sont les concentrations respectives, à l'équilibre, de l'amino-alcool électriquement neutre et de son acide conjugué.

$c_{Cu^{++}}$ est la concentration totale de cuivre en solution.

α, rapport entre la concentration des molécules de AH à l'équilibre et la concentration de AH non complexé.

$$\alpha = \frac{(AH)}{(AH) + (AH_2^+)} = \frac{k_{AH_2^+}}{k_{AH_2^+} + (H^+)} \qquad (57)$$

$\bar{n}_{AH}$ est le nombre moyen d'ions H^+ fixés par une molécule de AH non complexée :

$$\bar{n}_{AH} = \frac{(AH_2^+)}{(AH) + (AH_2^+)} = \frac{(H^+)}{k_{AH_2^+} + (H^+)} \qquad (58)$$

la fonction de formation peut alors être écrite

$$\bar{n} = \frac{c^\circ_{AH} - (AH) - (AH_2^+)}{c_{Cu^{++}}} = \frac{c^\circ_{AH} - \dfrac{c_H^+ - (H^+)}{\bar{n}_{AH}}}{c_{Cu^{++}}} \qquad (59)$$

c_{H^+} étant la concentration en acide minéral ajouté et (H^+) la concentration en ions hydrogène de la solution.

On peut trouver une expression pour le calcul de la concentration de (AH) à l'équilibre en combinant les équations donnant α et $\bar{n}_{AH}$:

$$(AH) = \frac{\alpha \left[(AH_2^+) \right]}{\bar{n}_{AH}} = \frac{\alpha}{\bar{n}_{AH}} \left[c_{H^+} - (H^+) \right] \qquad (60)$$

Si l'on connaît les concentrations initiales de AH, d'acide minéral (H_2SO_4, HCl...) et de sel de cuivre, et que l'on détermine expérimentalement le pH de la solution (et ce faisant nous commettons une approximation, car remarquons que la méthode de BJERRUM est une méthode d'extrapolation ;

en effet, le pH donne l'activité en ions H^+, tandis que tous les autres termes sont des concentrations). Il est possible de calculer α et $\bar{n}_{AH}$, puis de déterminer les valeurs de la fonction de formation et de la concentration. Auparavant, on aura mesuré $k_{AH_2^+}$ dans les mêmes conditions de température et de force ionique.

La fonction de formation s'exprime par :

$$\bar{n} = \frac{x_1(AH) + 2x_1x_2(AH)^2 + 3x_1x_2x_3(AH)^3 + 4x_1x_2x_3x_4(AH)^4}{1 + x_1(AH) + x_1x_2\ (AH)^2 + x_1x_2x_3(AH)^3 + x_1x_2x_3x_4(AH)^4} \quad (61)$$

Les constantes de stabilité sont alors respectivement :

$$x_1 = \frac{1}{(AH)} \cdot \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})+(2-\bar{n})x_2(AH)+(3-\bar{n})x_2x_3(AH)^2+(4-\bar{n})x_2x_3x_4(AH)^3} \quad (62)$$

$$x_2 = \frac{1}{(AH)} \cdot \frac{(\bar{n} - 1) + \dfrac{\bar{n}}{x_1(AH)}}{(2-\bar{n}) + (3-\bar{n})x_3(AH) + (4-\bar{n})x_3x_4(AH)^2} \quad (63)$$

$$x_3 = \frac{1}{(AH)} \cdot \frac{(\bar{n} - 2) + \dfrac{\bar{n} - 1}{x_2(AH)} + \dfrac{\bar{n}}{x_1x_2(AH)^2}}{(3 - \bar{n}) + (4 - \bar{n})\, x_4(AH)} \quad (64)$$

$$x_4 = \frac{1}{(AH)} \cdot \frac{(\bar{n} - 3) + \dfrac{\bar{n} - 2}{x_2(AH)} + \dfrac{\bar{n} - 1}{x_2x_3(AH)^2} + \dfrac{\bar{n}}{x_1x_2x_3(AH)^3}}{(4 - \bar{n})} \quad (65)$$

On peut réduire ces équations à des formules plus simples, si l'on suppose qu'à la concentration donnée de complexant, seuls deux complexes sont présents en solution, ce qui implique des constantes assez distinctes les unes des autres. Alors, $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$ et en première approximation :

$$\alpha_n = \left| \frac{1}{(AH)} \right| \bar{n} = n - \frac{1}{2} \qquad (55)$$

On peut mettre les équations donnant α_1, α_2, α_3, α_4 sous la forme d'un système de CRAMER de quatre équations linéaires à quatre inconnues.

<u>Résultats</u> :

Une microburette permet d'ajouter une solution d'AH 2 ou 4 M à une solution mixte préparée de la façon suivante :

10 cm^3 H_2SO_4 0,1 N

4 cm^3 AH 2 M (ou bien 2 cm^3 AH 4 M)

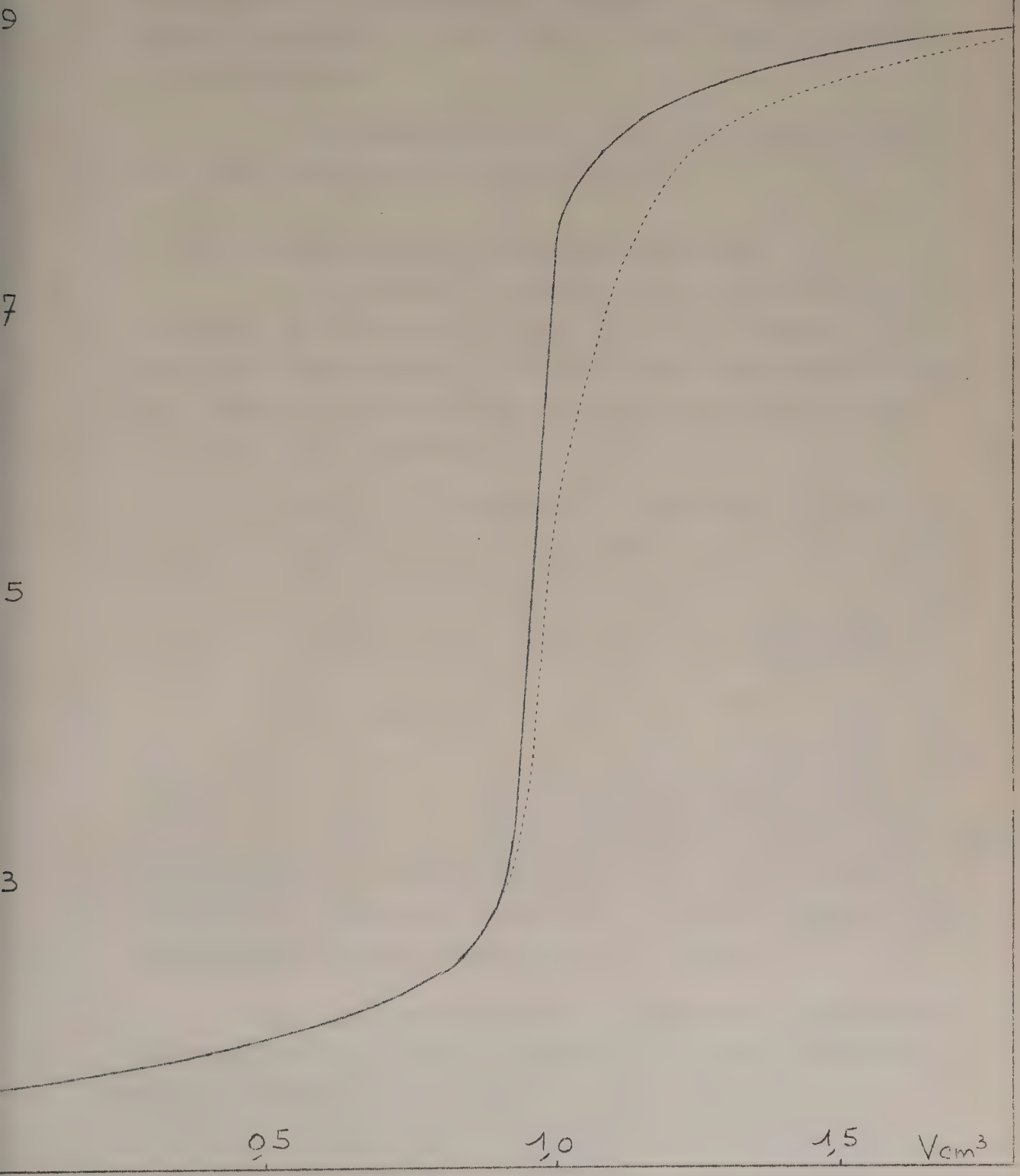
0,25 à 2 cm^3 $CuSO_4$ 0,1 M (ou d'eau quand il s'agissait de déterminer $k^a_{AH_2^+}$)

Les conditions expérimentales indiquées ci-dessus doivent s'adapter aux différents cas, et toujours permettre d'éviter la précipitation de sel basique.

Pour chaque amino-alcool, on relève comparativement les pH obtenus par addition progressive d'AH en présence et en l'absence d'ions Cu^{++} (il s'agit dans ce dernier cas de calculer $k^a_{AH_2^+}$).

Les courbes de la figure 19 traduisent la variation de la fonction pH = $f(v_{AE})$ pour l'amino-éthanol. Jusqu'au premier point d'inflexion qui correspond à l'excès d'acide minéral, les deux courbes sont pratiquement confondues ; elles se séparent ensuite, il y a alors formation de complexes.

Fig. 19 - Amino 2-éthanol : potentiométrie des complexes cuivriques.



Les valeurs obtenues permettent de trouver les diverses variables des équations de BJERRUM et de calculer les constantes de stabilité des complexes. La courbe de la figure 20 traduit la fonction $\overline{n} = f(pA)$ dans le cas de l'amino 2-éthanol.

Les résultats acquis pour huit amino-alcools sont rassemblés dans le tableau XIII.

III - STRUCTURE DES COMPLEXES CUIVRIQUES

La structure des complexes ainsi formés dépend de la charge de l'ion métallique, de ses dimensions, de sa structure électronique, des caractères structuraux propres aux molécules coordinantes, du milieu dans lequel sont dissociés ces complexes.

Les ions métalliques se différencient par le nombre d'atomes donneurs avec lesquels ils peuvent se lier et par la disposition de ces donneurs dans l'espace autour de l'ion métallique central. La structure électronique de l'atome de cuivre est généralement ainsi schématisée :

$$(1s^2) \; ; \; (2s^2, 2p^6) \; ; \; (3s^2, 3p^6, 3d^{10}) \; ; \; (4s^1).$$

Son nombre de coordination est 4. Dans quelques cas, ce nombre peut être 5 et 6. Contrairement aux hypothèses de certains auteurs, les valences de coordination sont en général coplanaires et non tétraédriques. C'est ce qu'affirme PAULING[83]. Quelques composés de structure indéniablement tétraédrique auraient cependant été isolés.

On peut représenter la répartition électronique périphérique de l'atome de cuivre et de ses ions sous la forme classique :

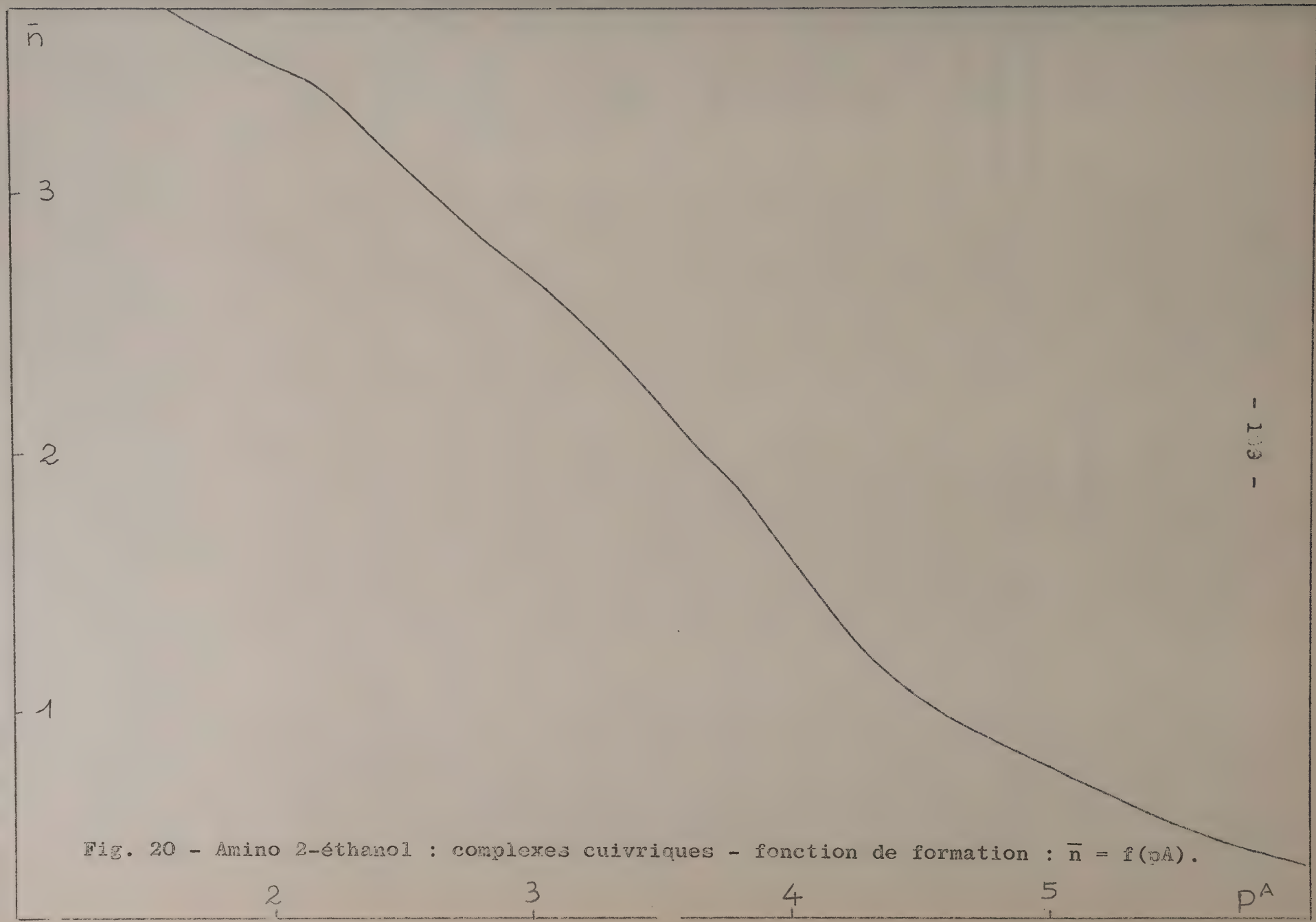
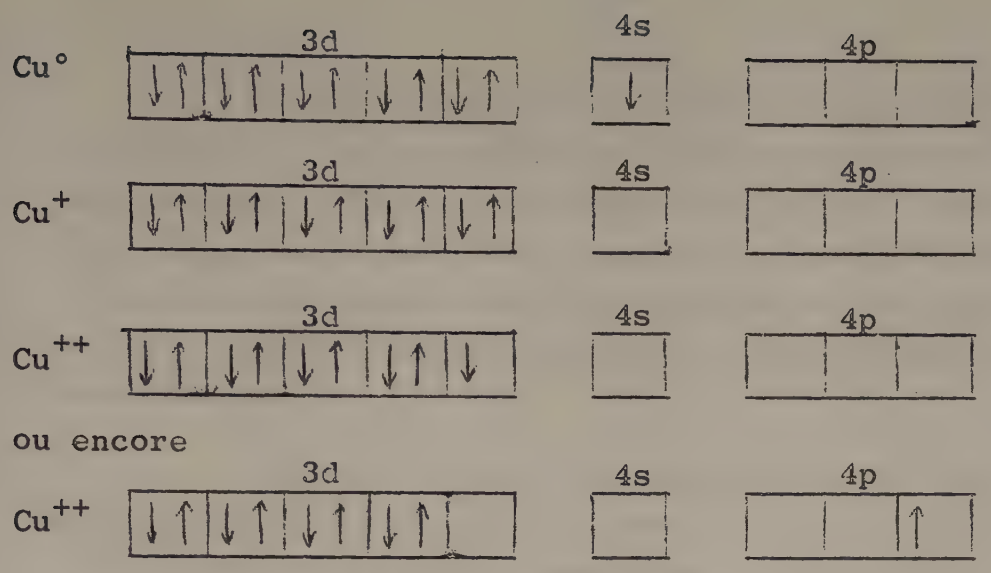


Fig. 20 - Amino 2-éthanol : complexes cuivriques - fonction de formation : $\overline{n} = f(pA)$.

TABLEAU XIII

Amino-alcools	$pk_{AH_2^+}$	pk_1	pk_2	pk_3	pk_4	pk_4
$-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$	9,74	5,70	4,05	3,20	2,00	14,95
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}$	10,10	4,95	4,00	3,20	2,55	14,70
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$	9,49	4,65	4,00	3,30	2,95	14,90
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\H\end{smallmatrix}$	10,21	5,00	4,10	3,50	2,80	15,40
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	9,98	4,90	4,10	3,15	2,45	14,60
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\H\end{smallmatrix}$	9,12	5,40	4,15	3,20	1,80	14,55
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$	8,08	3,90	2,05	-	-	pk_2=5,95
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\CH_3\end{smallmatrix}$	8,78	4,85	4,25	3,35	2,00	14,45



Des deux configurations spatiales possibles de l'ion divalent Cu (II), l'une d'elles est énergétiquement privilégiée. On pourrait admettre qu'un ion tétracoordiné soit complété par quatre doublets en 4s et 4p, réalisant une association sp^3, du type tétraédrique ; mais l'électron célibataire en 3d, rejeté sur la troisième orbite 4p rendrait possibles 4 liaisons du type carré-plan dsp^2. L'édifice serait plus stable. Comme le propose BLOCK[84], on pourrait également obtenir des ions Cu (III). On peut admettre que les complexes obtenus tétramminés possèdent une structure carrée plane.

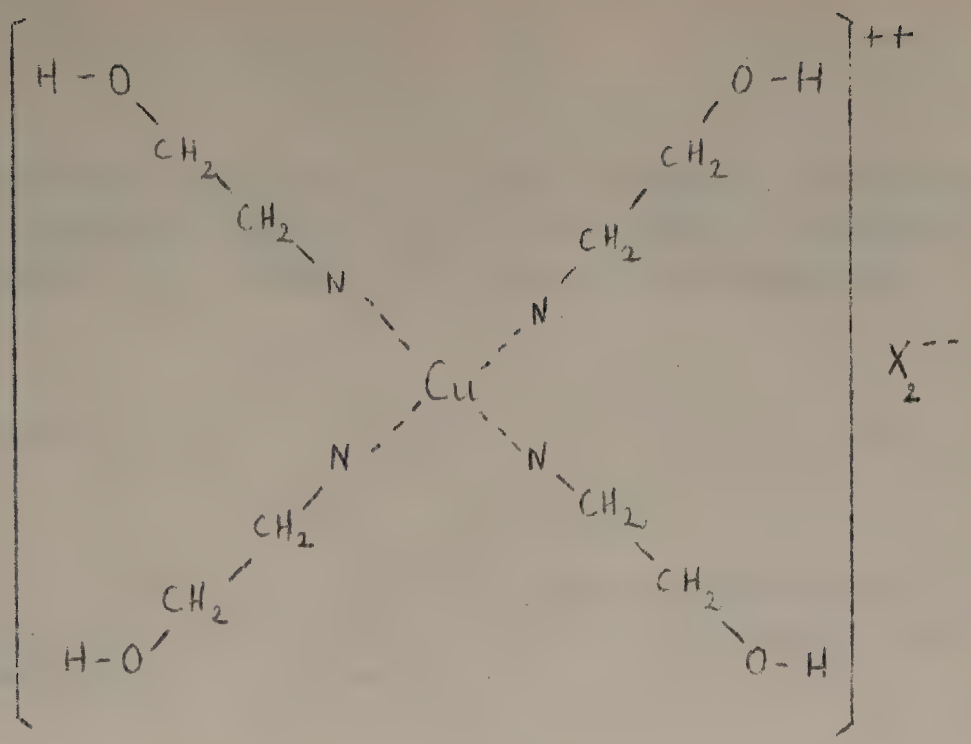
On peut remarquer que les constantes globales de stabilité sont du même ordre de grandeur (le cas du diéthylolamino 2-éthanol doit être étudié à part). La première constante pk_1, qui reflète les possibilités de fixation de la première molécule de complexant varie d'un composé à l'autre. Les constantes pk_2 et pk_3 correspondant à la fixation des deuxième et troisième molécules de complexant sont assez voisines ; enfin, la quatrième constante, pk_4, se comporte à l'instar de pk_1. De grandes variations relatives de structure paraissent donc exclues.

Les liaisons de coordination faisant intervenir des doublets électroniques appartenant à la molécule "complexante", l'atome d'oxygène et l'atome d'azote des amino-alcools peuvent être considérés comme donneurs d'électrons. Le nombre de coordination de Cu étant 4, on peut supposer que les molécules coordinantes sont des monodentates.

Certains corps ne possédant pas le même nombre de groupements alcooliques, par exemple l'amino 2-éthanol et l'éthylolamino 2-éthanol conduisent tous deux aux mêmes types de complexes tétramminés. Il semble donc que l'atome d'azote puisse être considéré comme responsable des liaisons. L'existence des complexes diamminés du diéthylolamino 2-éthanol, porteur de trois groupements hydroxyle pourrait infirmer notre hypothèse. On expliquera plus tard quel rôle différent il joue dans la constitution du complexe.

D'autre part, de nombreux travaux, parmi lesquels ceux de KORSHUNOV et MALYUGINA[85], SPIKE et PARRY[86] et EDSALL[87] ont prouvé que les amines simples conduisaient également à des complexes polyamminés. Dans ce cas, seul le groupement amine participe à la coordination. Ces arguments militent en faveur d'une coordination entre Cu et l'atome d'azote. Il paraît délicat de justifier l'existence de liaisons coordinatives intéressant l'hydroxyle fonctionnel en milieu aqueux.

La structure envisagée est donc :

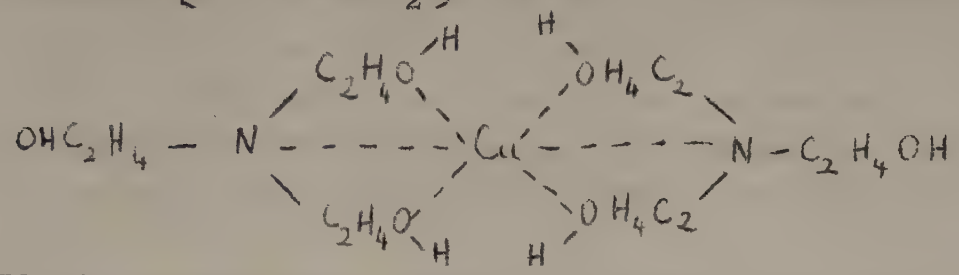


($X^- = \frac{1}{2}\ SO_4^{--}$, Cl^-, NO_3^-).

Les résultats expérimentaux, spectrographiques notamment, permettent en effet de penser, qu'en milieu polaire, le groupement OH des amino-alcools est orienté vers les molécules polaires du solvant, plutôt que vers l'atome d'azote du groupement amine. Il sera utile d'étayer ultérieurement cette hypothèse par l'analyse du comportement des amino-alcools en d'autres milieux, toujours en présence des mêmes ions métalliques.

On a déjà signalé le cas particulier du diéthylol-amino 2-éthanol, ou triéthanolamine. L'intervention des groupements hydroxyle semble beaucoup plus probable. Il ne paraît pas utile de se référer à "l'encombrement stérique" pour justifier la fixation de deux molécules au lieu de quatre. En effet, on peut estimer qu'un phénomène du même genre aurait dû apparaître pour les amino-éthanols N-disubstitués. En accord avec KIRSON[2], nous proposons d'admettre que les échanges énergétiques ont lieu entre l'atome de cuivre et les atomes d'oxygène et d'azote. On a pu montrer, grâce

aux moments dipolaires, que les groupements OH occupaient une situation spatiale assez rapprochée. La structure du complexe $\left[Cu\ (DHEAE)_2 \right]^{++}$ serait alors schématisée :



Il n'y a pas réelle chélation, puisqu'aucun proton n'a été éjecté. On doit toutefois retenir l'intervention des groupements alcooliques.

IV - ETUDE EN MILIEU NON AQUEUX :

Quelques travaux antérieurs dus à FLANNERY[1] et B. KIRSON[2] laissaient soupçonner l'intervention du groupement hydroxyle alcoolique dans la formation des liaisons de coordination des comolexes ou chélates métalliques des amino-alcools.

Dès 1930, GARELLI et ses collaborateurs[88 à 90] essayaient d'isoler d'un milieu éthanol absolu divers composés formés entre les amino 2-éthanol, éthylolamino 2-éthanol et diéthylolamino 2-éthanol, et différents ions métalliques divalents (Co^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Pb^{++}, Cu^{++} ...). D'autre part, HIEBER, LEVY, BRINTZINGER et HESSE[91 à 93] proposèrent d'envisager, dans des conditions bien déterminées, le remplacement d'un atome d'hydrogène du groupement OH par un ion métallique. Leurs résultats et quelques autres[94,95,96] n'apportèrent que des preuves analytiques à l'appui de cette

hypothèse. On a pu remarquer, que dans ces travaux, l'éthanol absolu remplaçait l'eau. Nous chercherons, quant à nous, à généraliser si possible le champ assez étroit précédemment délimité, d'une part en agrandissant l'échelle de polarité jusqu'alors explorée, d'autre part en estimant l'influence du degré de substitution des amino-éthanols, tout en mettant à profit les techniques électrométriques et spectrographiques.

On a choisi d'utiliser le méthanol, puis l'éthanol en comparaison avec les mélanges eau-éthanol, enfin l'acétone dont la constante diélectrique est plus faible. Le choix du dioxane aurait été judicieux à cause de sa constante diélectrique très basse. Malheureusement, la trop faible solubilité des sels métalliques et la difficulté des mesures potentiométriques en de tels milieux l'ont fait abandonner.

D'autre part, le choix du sel métallique était conditionné par :

- sa solubilité dans l'eau, permettant la comparaison avec les résultats précédents.

- sa solubilité en milieu organique.

- l'absence d'anion organique dont on pourrait craindre les perturbations.

$CuBr_2$ est très soluble dans l'eau ; soluble dans l'éthanol, l'acétone, la pyridine ; $Cu(ClO_3)$ est soluble dans l'éthanol et l'acétone ; $CuCl_2$ ou $CuCl_2, 2\ H_2O$; $Cu_2Cr_2O_7$; $Cu(NO_3)_2$ à 3 ou 6 H_2O sont aussi à envisager.

$CuSO_4$, 5 H_2O, utilisé en milieu aqueux est insoluble dans l'éthanol ; il est légèrement soluble dans le méthanol où il a tendance à perdre ses 5 molécules d'eau de cristallisation, ce qui lui confère une solubilité encore plus faible. Il est insoluble dans les autres solvants organiques usuels.

On a finalement choisi $CuCl_2$, malheureusement un peu hygroscopique.

a) - Potentiométrie dans le méthanol anhydre :

A 15 cm^3 $CuCl_2$ $\frac{M}{3}$ dans MeOH, on ajoute v cm^3 de AH pur, sauf dans le cas des amino-éthanols N-phénylés étudiés en solution dix fois plus diluée. Les valeurs de "pH" mentionnées sont "apparentes".

Les amino-éthanols ne comportant aucun substituant phényle présentent tous des caractéristiques analogues. La solution des ions Cu (II) est initialement vert-clair : elle vire au brun-vert, puis au vert foncé. La traduction graphique de la fonction pH' = $f(v_{AH})$ (fig. 21) montre l'existence d'un point d'inflexion correspondant à l'addition d'une molécule d'amino-alcool pour un ion cuivrique.

On mentionnera plus tard (tableau XIV), les cas où un précipité vert foncé apparaît, et où les courbes en subissent une légère modification. L'addition de deux molécules organiques correspond à un nouveau point d'inflexion. Il se forme un précipité dont on déterminera ultérieurement la formule.

Pour les amino-alcools autres que N-dialcoyl-substitués porteurs d'un seul hydroxyle, le précipité disparaît au cours d'une addition supplémentaire. La solution devient bleu-violet, couleur caractéristique des complexes polyamminés.

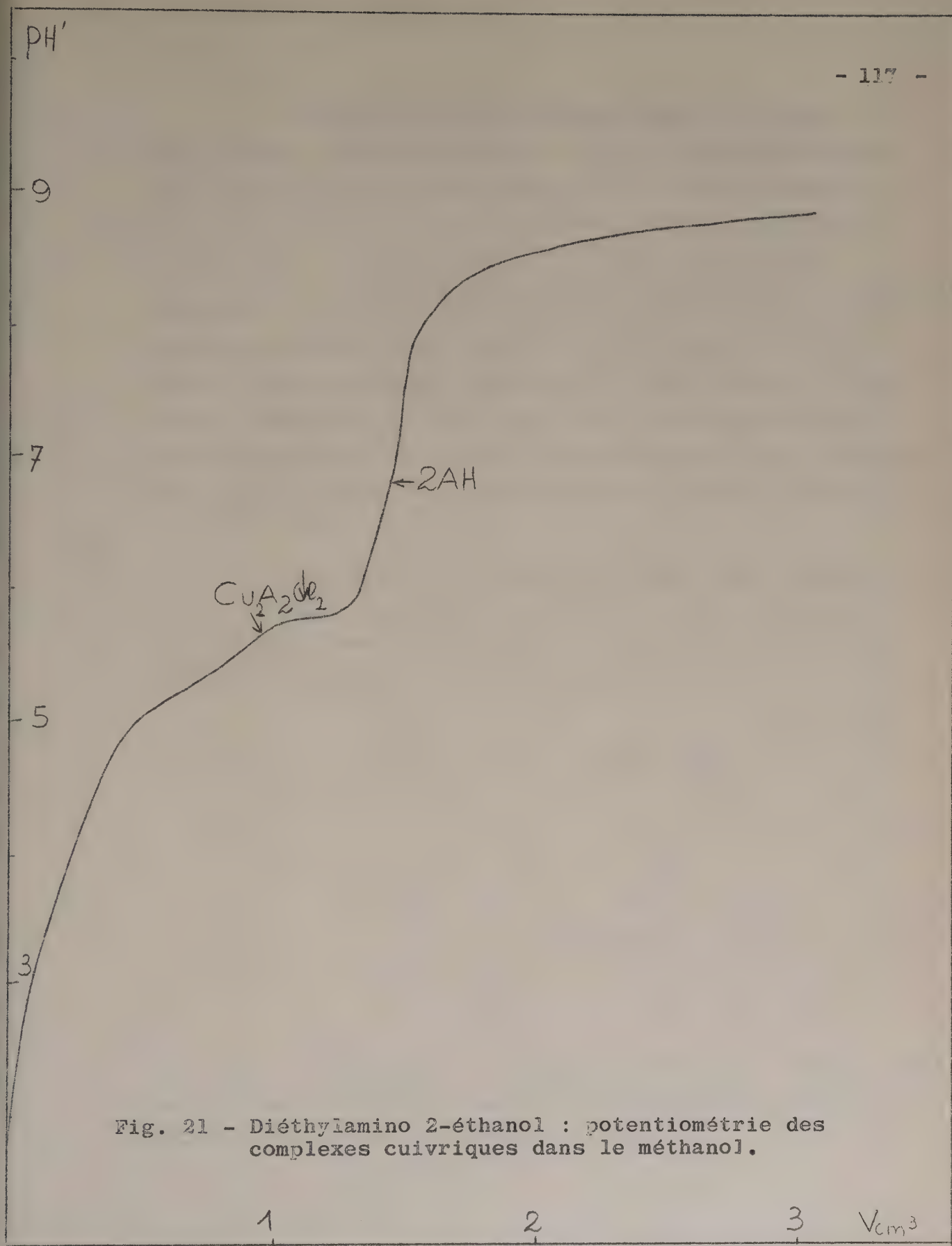
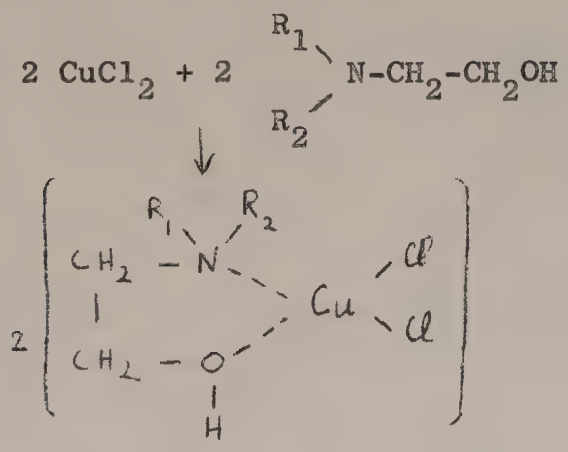


Fig. 21 - Diéthylamino 2-éthanol : potentiométrie des complexes cuivriques dans le méthanol.

Les amino-éthanols N-phénylsubstitués ont un comportement très différent de celui de leurs homologues N-alcoylsubstitués. Rappelons qu'il en était de même en milieu aqueux. Sur la courbe, (fig. 22), qui représente graphiquement la fonction $pH' = f(v_{AH})$, on ne relève aucun point d'inflexion au cours de l'addition des complexants phénylés à la liqueur cuivrique. La pente initiale de la courbe est forte. Elle diminue régulièrement, et semble devoir s'annuler après addition d'un large excès d'amino-alcool. Cependant on doit noter que la coloration de la solution passe du vert clair au vert-jaune. Il est possible que la solvatation de $CuCl_2$ se modifie lorsque l'acidité du milieu varie.

On propose d'expliquer les anomalies relevées sur les courbes précédentes en admettant que, dans un permier stade deux molécules d'amino-alcool N-alcoyl-substitué réagissent avec deux ions Cu (II).



Il y aurait formation d'un composé d'addition : ($CuCl_2$. AH) avec liaison coordinante aux deux groupements fonctionnels, aminé et alcoolique, de l'amino-alcool.

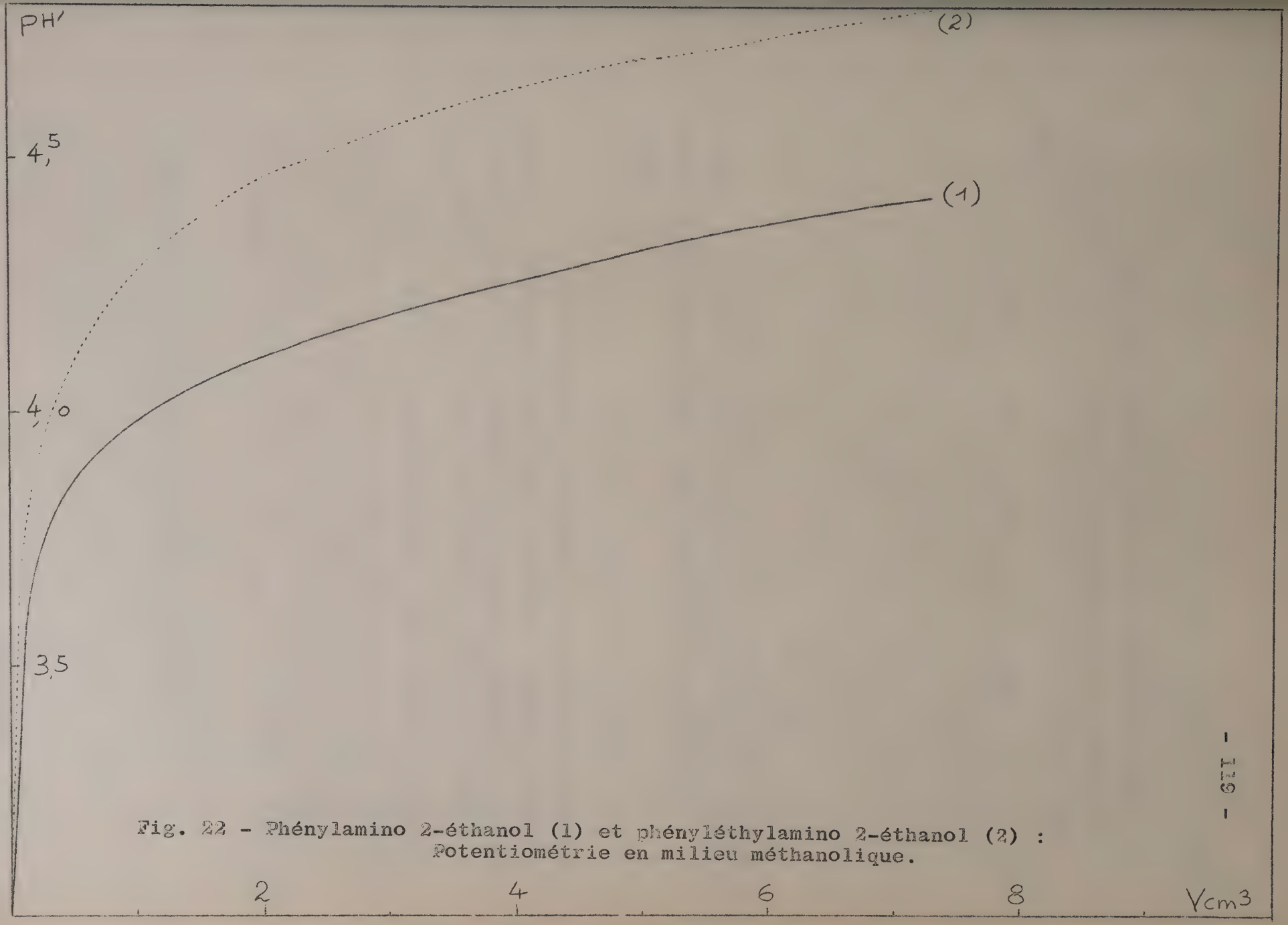
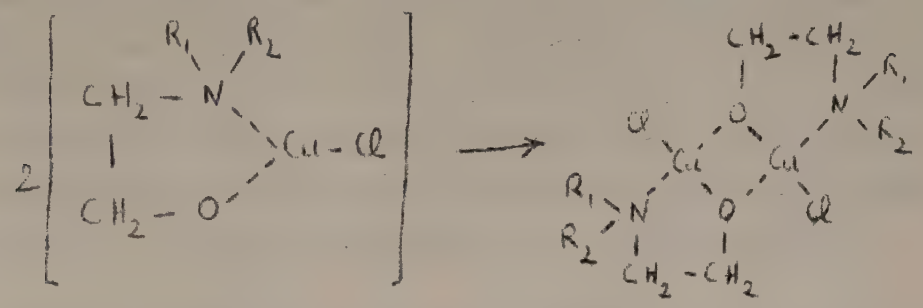


Fig. 22 - Phénylamino 2-éthanol (1) et phényléthylamino 2-éthanol (2) : Potentiométrie en milieu méthanolique.

Dans un deuxième stade, une molécule de HCl serait éliminée du complexe. On obtiendrait, suivant la dénomination de certains auteurs[89,91,96] un alcoolate mixte :

$$2\,(CuCl_2 \,.\, AH) - 2\,HCl \longrightarrow 2\,(CuCl \,.\, A)$$



Une condensation ultérieure, cause d'une stabilité accrue, apparaîtrait dans un dernier stade. Les deux molécules de HCl libérées seraient fixées par deux molécules de $CH_2OH\text{-}CH_2\text{-}N\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\end{smallmatrix}$

Ces hypothèses, proposées à la suite des résultats acquis en potentiométrie dans le méthanol absolu, seront reprises, dans un paragraphe plus général relatif à l'étude des complexes cuivriques isolés dans d'autres solvants.

L'addition supplémentaire d'AH élimine la phase solide verte. La solution devient bleu-violet. Fo[illegible] exception les précipités obtenus avec le diméthylamino 2-éthanol, le diéthylamino 2-éthanol et le diéthylolamino 2-éthanol, qui ne se dissolv nt pas. La formation de complexes polyamminés est probable : ils répondent au schéma général $\left[Cu\ (AH)_x\right]^{++}$.

Insistons sur le fait que les amino-alcools N-phénylés ne semblent donner aucun complexe.

b) - Potentiométrie dans le mélange azéotrope éthanol-eau :

A 15 cm^3 de solution de $CuCl_2$ $\frac{M}{3}$, on ajoute AH, lorsque celui-ci est un amino-alcool aliphatique. Par contre, pour les amino-éthanols à substituant phényle, moins solubles, on ajoute AH 0,1 M dans l'azéotrope, à $CuCl_2$ 0,0166 M dans le même solvant. Les courbes obtenues après relevé des pH apparents variant avec le volume d'AH, présentent les mêmes caractéristiques que celles obtenues dans le méthanol. Les colorations et précipitations sont analogues. Comme dans le méthanol, il est donc possible de différencier :

- les amino-alcools à substituants aliphatiques, avec lesquels se forment les complexes $[CuCl_2 . AH]$, $[CuCl . A]$, $Cu_2A_2Cl_2$, et par la suite $[Cu(AH)_x]^{++}$. (fig. 23). (tableau XIV).

- les amino-alcools à substituant aromatique qui ne formeraient pas de complexes.

Remarque :

Le composé pour lequel on a proposé la formule $Cu_2A_2Cl_2$ et comprenant le diméthylamino 2-éthanol tend à se décomposer lorsqu'il séjourne dans la solution. On pense qu'il peut exister un mélange de molécules polaires et non polaires correspondant à des proportions relatives à partir desquelles le chélate métallique est dans l'impossibilité de se former, vraisemblablement à la suite d'un changement de structure du complexant résultant de la modification de polarité du milieu. Cette limite dans la proportion de solvant polaire serait différente pour chacun des amino-alcools et chacun des mélanges solvants choisis.

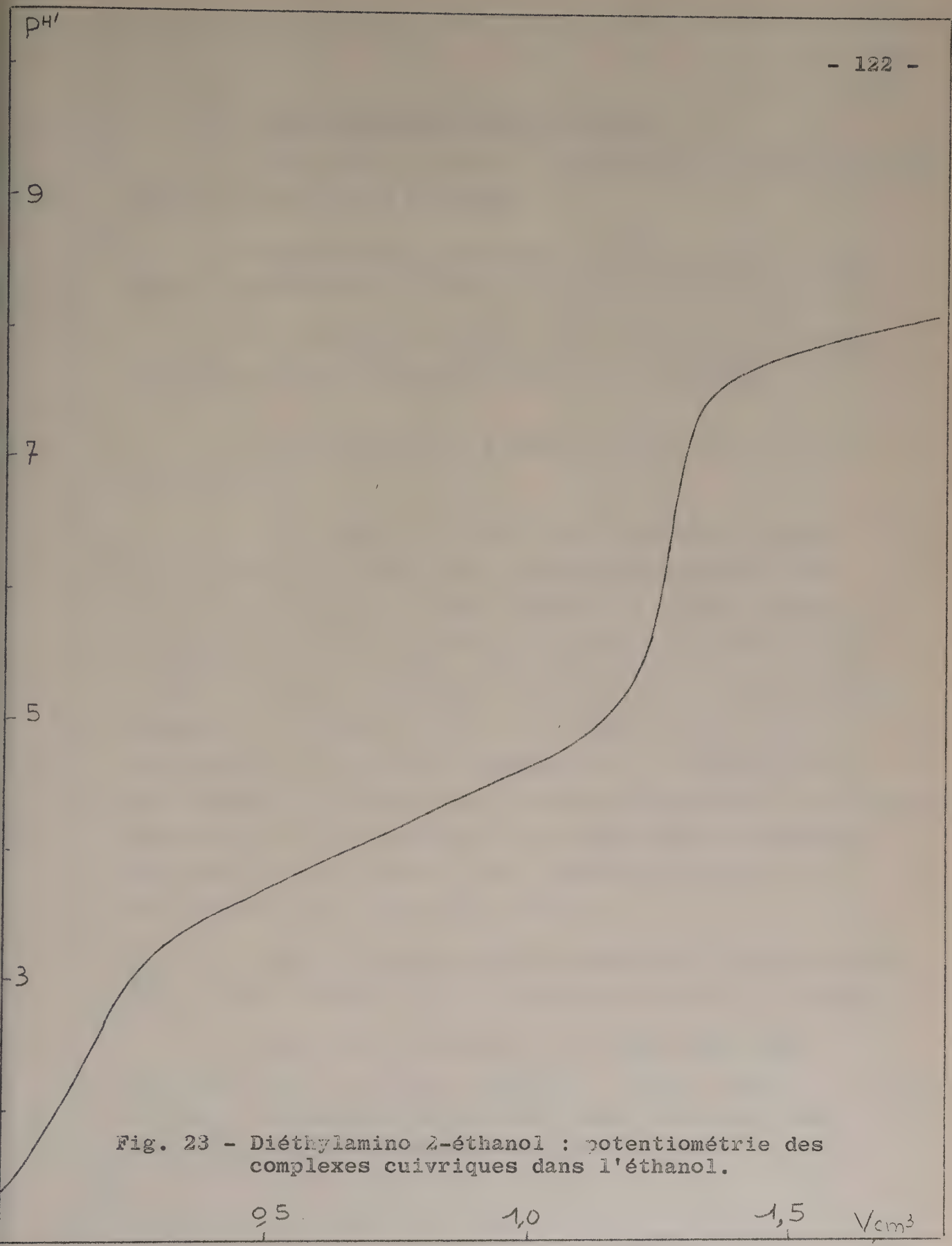


Fig. 23 - Diéthylamino 2-éthanol : potentiométrie des complexes cuivriques dans l'éthanol.

c) - Potentiométrie dans l'acétone :

En milieu acétonique, les mesures potentiométriques sont plus délicates à obtenir :

- la réponse des électrodes est moins stable, donc moins reproductible, quoique l'étalonnage ne varie pas.

- la solubilité de $CuCl_2$ dans l'acétone est faible, et ses solutions diluées paraissent peu stables.

En conséquence, à $CuCl_2$ 0,0060 M on a ajouté AH, 0,01 M.

La figure 24 traduit les résultats obtenus pour l'amino 2-éthanol. Des résultats analogues sont obtenus avec tous les amino-éthanols à substituants aliphatiques. Sur la courbe, le point d'inflexion précède l'addition d'une molécule d'AH pour une molécule d'amino-alcool. Il peut s'agir de la formation d'un composé intermédiaire d'addition. Puis, comme pour les solvants précédents, se forme un composé entre une molécule AH et une molécule d'amino-alcool selon des mécanismes réactionnels identiques. Enfin l'existence de complexes polyamminés, succédant aux alcoolates, est rendue probable par la coloration bleu-violet des solutions.

Dans le cas des dérivés phénylés, et comme pour les autres solvants, aucun complexe ne semble se former.

En milieu acétonique, et compte tenu des concentrations, un seul précipité a pu être séparé. Il s'agit de celui obtenu avec le diéthylolamino 2-éthanol, déjà isolé dans les deux précédents solvants.

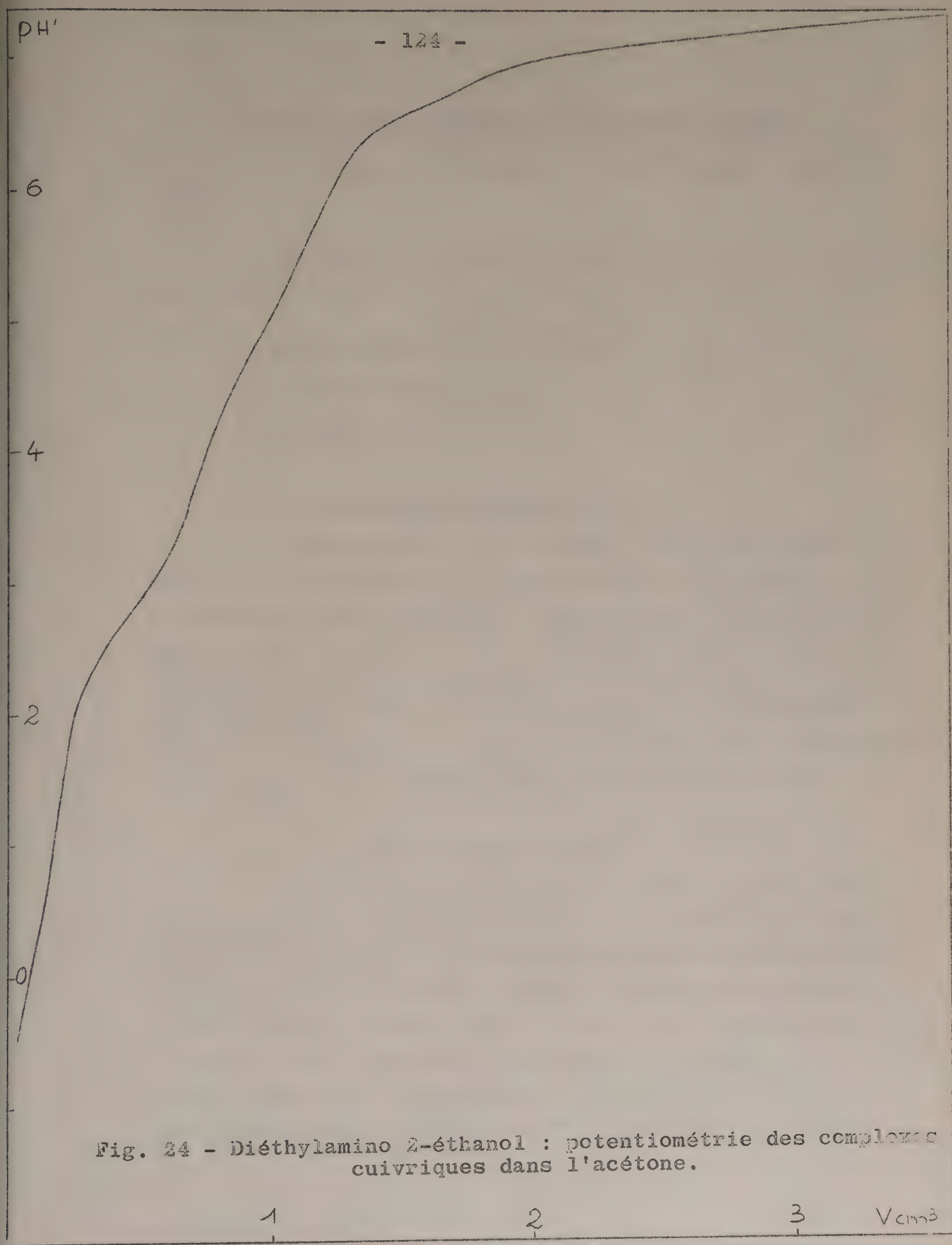


Fig. 24 - Diéthylamino 2-éthanol : potentiométrie des complexes cuivriques dans l'acétone.

V - STRUCTURE DES COMPLEXES CUIVRIQUES SOLIDES :

Le tableau XIV groupe les différents complexes isolés.

Diverses méthodes peuvent fournir des renseignements sur leurs structures. On a choisi :

- la spectrographie Infra-Rouge.
- la microanalyse.
- la cryométrie.

a) - Spectrographie Infra-Rouge :

L'absorption a été mesurée, soit en solution dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, soit en dispersion dans des pastilles de bromure de potassium, dans le cas d'insolubilité ou de trop faible solubilité. Comme dans l'étude des amino-alcools eux-mêmes, on explore la région 2500-4000 cm^{-1}, où apparaissent la bande de fréquence fondamentale ν OH de la liaison O-H et les bandes correspondant aux éventuelles liaisons N-Cu et O-Cu

1) - Spectres en solution :

Comme les complexes isolés peuvent subir une décomposition en milieu polaire, on a préféré le tétrachlorure de carbone au chloroforme. Ce solvant est inerte, tandis que le chloroforme polaire possède un caractère d'acide faible. D'autre part, il est plus transparent dans le domaine des fréquences envisagées. Cependant les produits isolés présentant une solubilité bien supérieure dans le chloroforme, on a dû parfois avoir recours à ce solvant.

TABLEAU XIV

Amino-alcools	Milieu d'isolement	Formule possible	Couleur	F(ºC)	Solubilité
$-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$	Méthanol	$Cu_2A_2Cl_2$	vert	177-179	Décomp. eau
	MeOH-EtOH	$Cu(AH)_3Cl_2$	bleu-ciel	193-195	Soluble eau
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}$	-	-	-	-	-
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$	MeOH et EtOH	$Cu_2A_2Cl_2$	vert	197-198	Décomp.eau - Un peu sol. EtOH et Ac
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\H\end{smallmatrix}$	MeOH	$Cu_2A_2Cl_2$	vert	170-171	soluble EtOH acétone, dioxane peu sol. benzène
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	MeOH et EtOH	$Cu_2A_2Cl_2$	vert	157-158	Décomp.eau-Un peu sol. EtOH et Ac
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\H\end{smallmatrix}$	-	-	-	-	-
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$	MeOH, EtOH et acétone	$Cu_2A_2Cl_2$	vert-clair	152-153	Sol. eau
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\CH_3\end{smallmatrix}$	-	-	-	-	-

Les alcoolates verts obtenus par l'action du chlorure cuivrique sur le diméthylamino 2-éthanol, l'éthylamino 2-éthanol, le diéthylamino 2-éthanol ont été étudiés à la fois en solution chloroformique et dans le tétrachlorure de carbone. Aucune différence essentielle n'apparaît dans l'aspect des spectres obtenus.

Les figures 25 et 26 donnent deux spectres obtenus dans CCl_4. Les intensités d'absorption sont généralement assez faibles. Dans tous les cas, une bande apparaît aux alentours de 2850 cm^{-1}, correspondant aux vibrations ν C-H, une autre vers 1460 cm^{-1} (δ CH), une troisième près de 1050 cm^{-1} (δ C-O). Aucune bande n'apparaît vers 3300-3600 cm^{-1}, domaine de la vibration d'élongation ν OH, susceptible de caractériser le groupement hydroxyle.

Dans le cas de l'éthylamino 2-éthanol, une bande dont le maximum est situé à 3150 cm^{-1} est enregistrée, probablement due à la vibration d'élongation ν N-H des amines secondaires.

Cette méthode confirmerait donc le départ du proton appartenant au groupement hydroxyle alcoolique, suggéré par les résultats potentiométriques.

2) - <u>Spectres dans KBr</u> :

Peu de complexes ont pu être étudiés en solution. Nous avons donc utilisé la technique de dispersion dans des pastilles de bromure de potassium. Celles-ci présentent deux inconvénients graves :

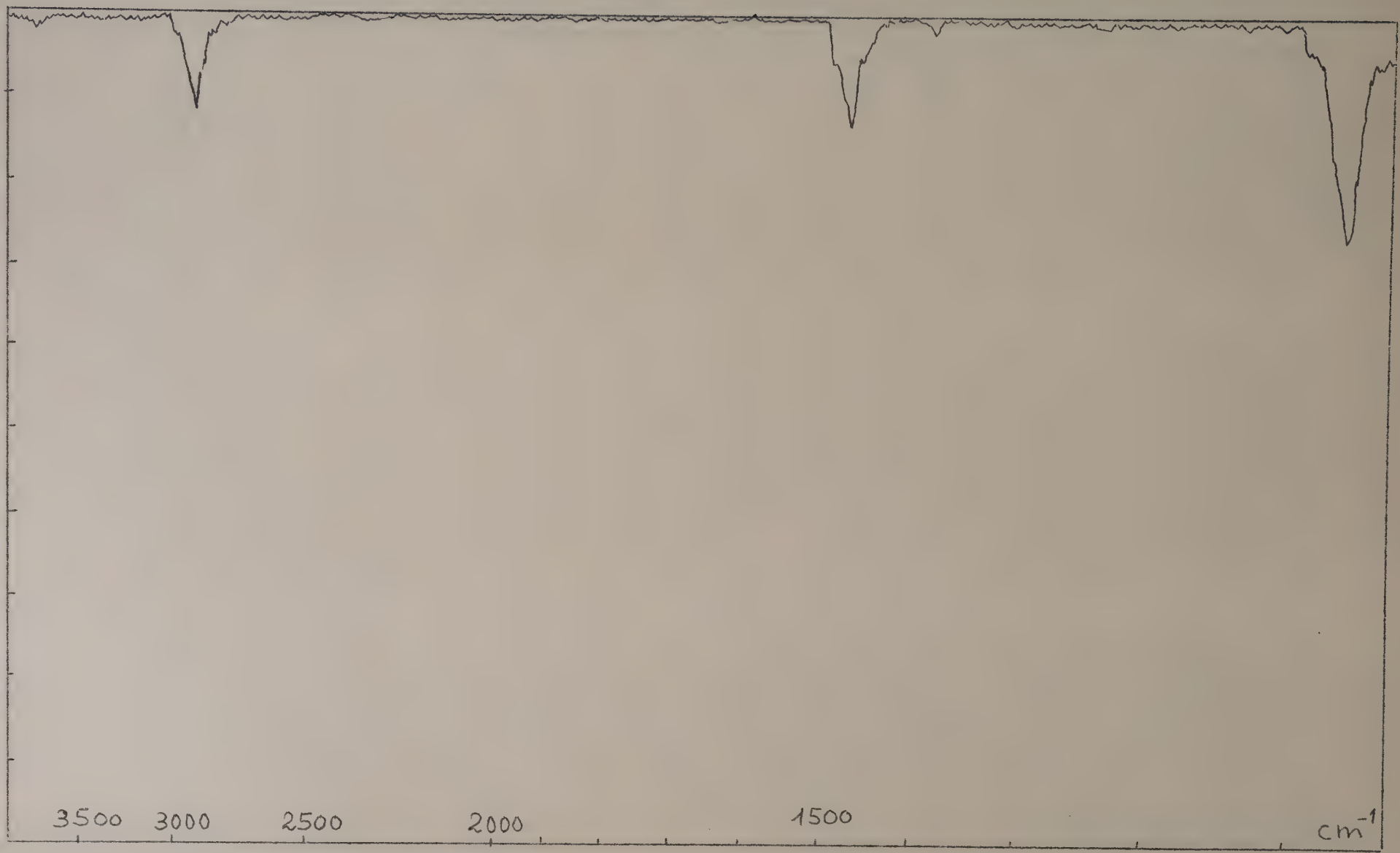


Fig. 25 - $Cu_2(DMAE\text{-}H)_2\ Cl_2$: spectre infra-rouge dans CCl_4

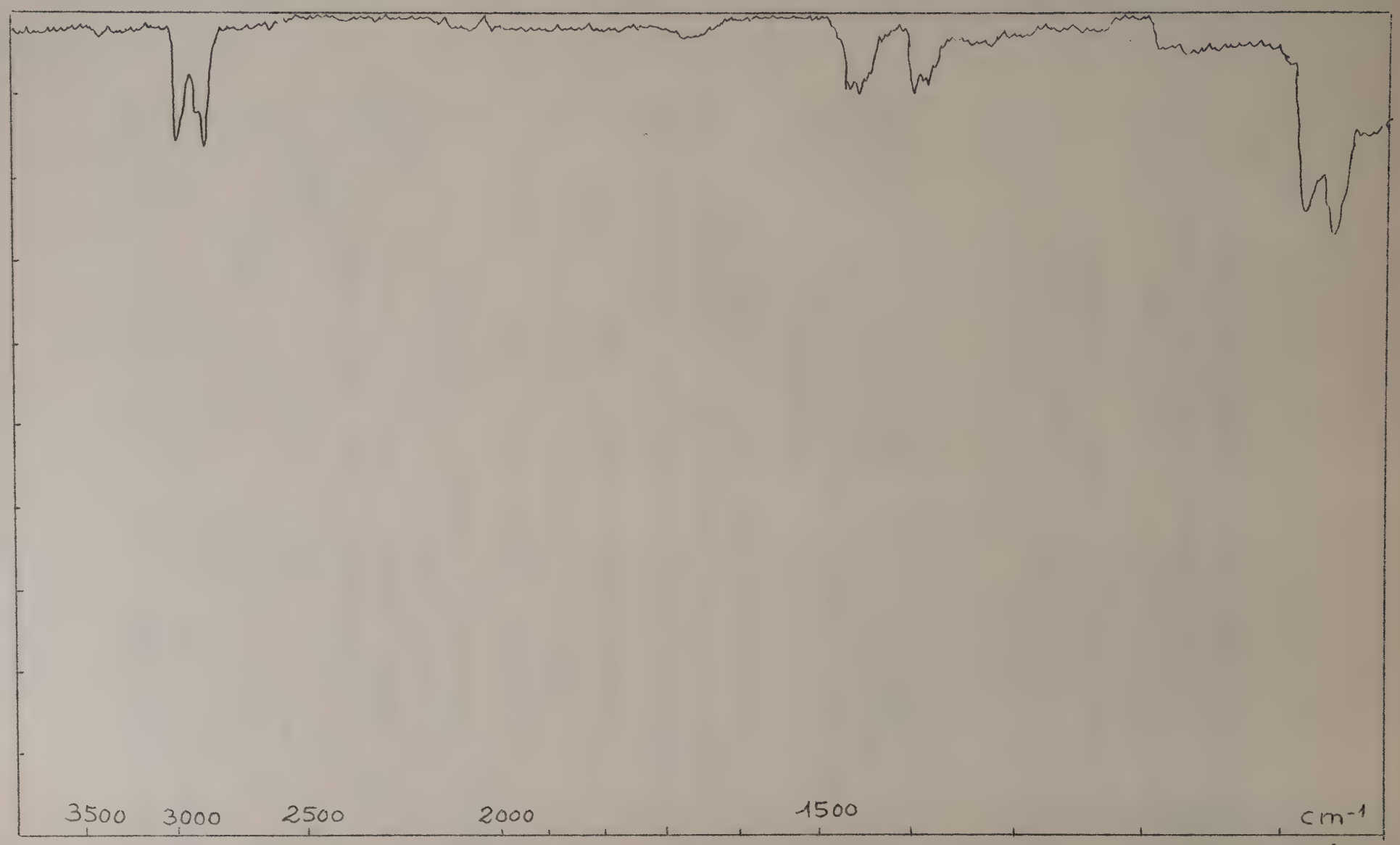


Fig. 26 - $Cu_2(DEAE\text{-}H)_2\ Cl_2$: spectre infra-rouge dans CCl_4.

- L'élimination totale de l'eau est très difficile, des traces infinitésimales laissent apparaître la bande νOH dans la tégion 3400 cm^{-1}, domaine de nos investigations.

- L'impossibilité pratique d'obtenir des pastilles de KBr d'épaisseur rigoureusement identique, ne permet pas d'utiliser la technique du double faisceau qui aurait pu pallier au premier inconvénient.

Compte tenu de ces deux remarques et des précautions qu'elles imposent dans l'interprétation des spectres, nous avons pu nous appuyer partiellement sur les résultats obtenus en solution, et répartir les complexes en deux groupes principaux :

- les composés déjà examinés en solution, soit dans le tétrachlorure de carbone, soit dans le chloroforme et qui ne présentent pas d'absorption due au groupement OH.

$CuCl_2$ - diméthylamino 2-éthanol

$CuCl_2$ - éthylamino 2-éthanol

$CuCl_2$ - diéthylamino 2-éthanol

- les composés qui présentent l'absorption propre à OH. D'une part, le précipité bleu isolé au terme de la réaction entre le chlorure cuivrique et l'amino-éthanol, qui doit très vraisemblablement être un complexe de la forme $[\ Cu(AE)_n\ ]^{++}\ Cl_2^{--}$, ce que nous préciserons plus tard, et d'autre part le produit résultant de la réaction $CuCl_2$ - DHEAE. Il n'est pas impossible que ce corps soit un alcoolate, tout comme les composés du premier groupe, toutefois, en raison de leur nombre, tous les groupements hydroxyle ne peuvent donner lieu au départ d'un proton.

Il y a sans doute interaction entre ceux-ci, ce qui se traduit par la présence d'une bande assez intense entre 3200 et 3450 cm^{-1}, caractéristique des vibrations ν OH.

b) - Microanalyse :

Les microanalyses quantitatives, dont nous devons les résultats au laboratoire du C.N.R.S. de M. le Professeur COLLONGE, nous ont permis de comparer les valeurs expérimentales et celles calculées à partir de la formule proposée $Cu_2A_2Cl_2$. Les résultats sont notés dans le tableau XV.

L'accord est en général bon, sauf pour le diéthylolamino 2-éthanol. Il nous semble donc que les formules $Cu_2A_2Cl_2$ pourraient fort bien s'appliquer aux composés chélatés, ou alcoolates.

c) - Cryométrie :

Il reste à vérifier que la formule des composés est bien $Cu_2A_2Cl_2$, et non CuACl. Ni la microanalyse, ni la spectrographie Infra-Rouge ne peuvent résoudre cette question.

Nous avons songé à faire appel à la cryométrie, déjà utilisée avec succès lors de l'étude générale des amino-éthanols. Elle n'a pu être appliquée qu'au seul diéthylamino 2-éthanol : $Cu_2A_2Cl_2$ (AH = DEAE). La solubilité des composés dans les solvants cryométriques usuels est très faible. En utilisant le benzène, la valeur approximative de la masse moléculaire est 433 $\pm$ 18. Elle correspond à la formule $Cu_2A_2Cl_2$ (PM = 430,35), et non à CuACl.

TABLEAU XV

Amino-alcools	Eléments	% calculés	% trouvés
$-N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	C	25,67	25,89
	H	5,38	5,45
	N	7,48	7,25
$-N\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}$	C	25,67	25,67
	H	5,38	5,45
	N	7,48	7,45
$-N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$	C	33,49	33,47
	H	6,56	6,58
	N	6,51	6,48
$-N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{matrix}$	C	33,49	31,72
	H	6,56	6,45
	N	6,51	6,09

On pourrait objecter que le benzène est homopolaire et de nature à favoriser la polymérisation. C'est précisément la remarque à laquelle nous ont conduits les observations précédentes. La probabilité d'existence de ces chélates augmente lorsque la polarité du milieu diminue.

En résumé, il apparaît que la formation du complexe $Cu(AH)Cl_2$ est suivie de celle du chélate $Cu_2A_2Cl_2$. Enfin, et comme en milieu aqueux, apparaissent des complexes polyamminés $\left[Cu(AH)_n\right]^{++} Cl_2^{--}$. Seuls, les amino-alcools à substituant phénylé ne montrent pas de propriétés complexantes

et chélatantes. Ces constatations sont en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude générale des amino-éthanols N-substitués. En particulier, les chélates les plus stables correspondent aux amino-éthanols N-dialcoylsubstitués, à unique fonction alcool, susceptibles en milieu faiblement polaire de donner naissance à une liaison hydrogène.

B - COMPLEXES ZINCIQUES :

L'étude des complexes cuivriques s'est révélée assez fructueuse par la diversité des complexes obtenus, et les conclusions qu'on a pu tirer de leur existence et de leur structure. Sans entrer dans une revue systématique des divers métaux susceptibles de fournir complexes ou chélates, il paraissait utile d'examiner le comportement des amino-éthanols en présence d'un autre ion métallique. On a choisi le zinc, métal divalent souvent répertorié dans la littérature pour ses propriétés complexantes ou même "séquestrantes"[97 à 99]. La différenciation entre le zinc et le cuivre sera due à la répartition spatiale des liaisons de coordination.

I - ETUDE QUALITATIVE EN MILIEU AQUEUX :

Comme précédemment, on fait appel aux potentiels d'électrodes en milieu aqueux ou non aqueux. Le dispositif expérimental est inchangé.

Le dosage potentiométrique d'un amino-alcool par un acide ne conduit pas aux mêmes courbes, en présence ou en l'absence d'un sel de zinc, généralement le chlorure ou le sulfate. La formation de complexes est probable. Tout comme avec Cu (II), selon la concentration en sel métallique et agent complexant, on peut voir apparaître un précipité minéral, l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$.
Il est donc possible que les amino-éthanols (à l'exception déjà signélée des amino-éthanols N-phénylsubstitués) donnent naissance, en milieu zincique, à des complexes mono- ou polyamminés.

Pour cela, nous avons procédé au dosage potentiométrique de solutions mixtes :

Zn (II) $\frac{1}{60}$ M

AH $\frac{5}{60}$ M

par H_2SO_4 0,1 N.

Comme avec Cu (II), les amino-alcools se répartissent en trois classes :

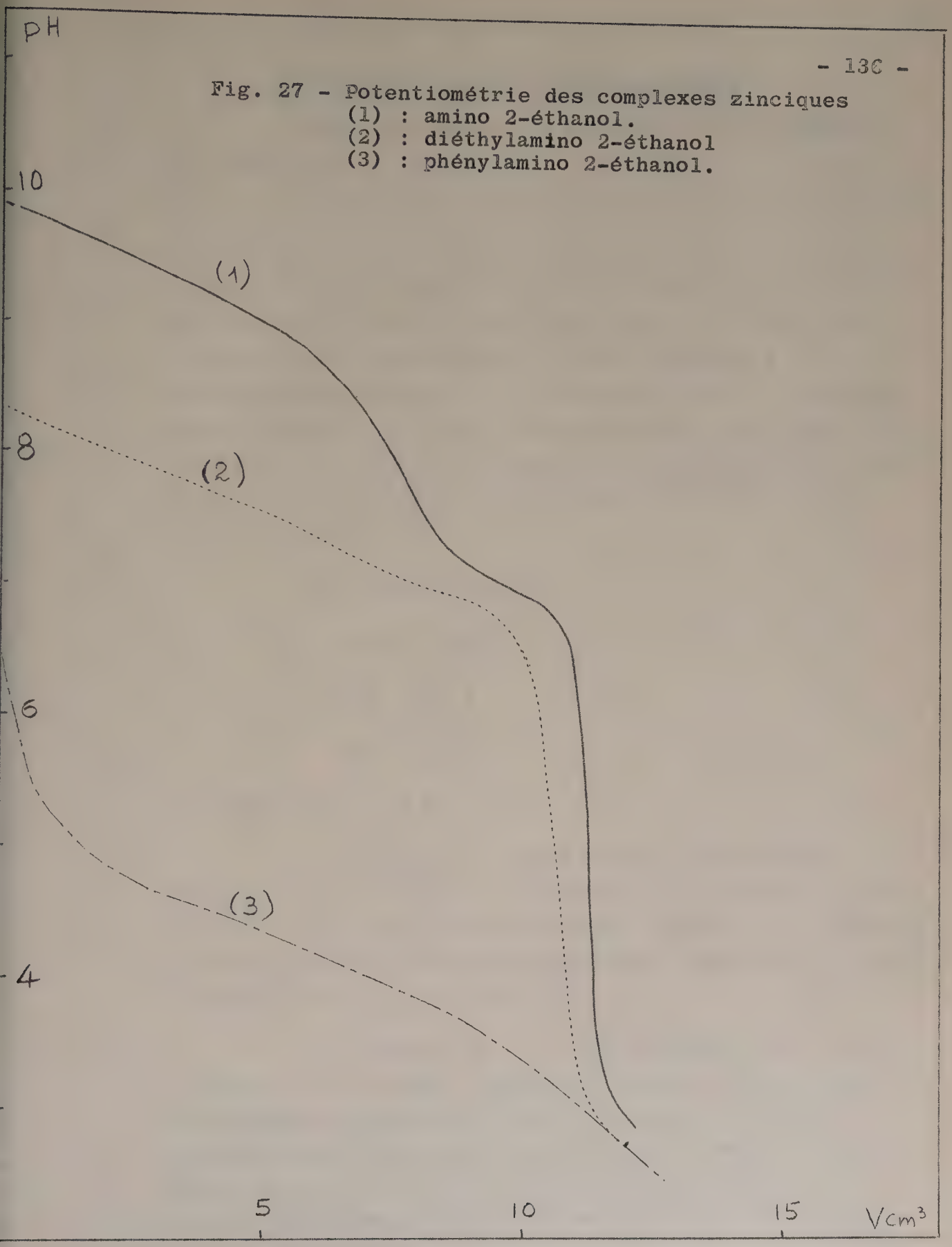
- les amino-alcools à substituant aromatique, pour lesquels seul le dosage de la base totale apparaît. Aucun complexe ne semble exister.

- la triéthanolamine, ou diéthylolamino 2-éthanol, pour laquelle on dose d'abord la base libre, puis la base totale. La différence entre les volumes d'acide fort ajouté traduit le nombre maximum de molécules organiques fixées par l'atome métallique, soit deux molécules de triéthanolamine pour un ion Zn (II). Le complexe est diamminé.

- Les autres amino-éthanols, pour lesquels quatre molécules organiques peuvent se fixer à un ion Zn (II). Les courbes traduisant la fonction pH = f(v_{H^+}) se trouvent sur la figure 27.

Sans entrer dans une comparaison détaillée des complexes cuivriques et zinciques, qui fera l'objet d'un paragraphe spécial, on peut déjà affirmer une grande similitude en milieu aqueux, entre les complexes fournis par les deux ions métalliques.

Fig. 27 - Potentiométrie des complexes zinciques
(1) : amino 2-éthanol.
(2) : diéthylamino 2-éthanol
(3) : phénylamino 2-éthanol.



II - ETUDE QUANTITATIVE EN MILIEU AQUEUX :

On utilise encore la méthode de détermination des potentiels d'électrodes. Il est inutile de revenir ici sur la théorie de la fonction de formation de BJERRUM. Les difficultés expérimentales dues à la précipitation d'hydroxyde de zinc apparaissent même lorsque la concentration relative d'amino-alcool est très supérieure à celle des ions métalliques d'une part et, d'autre part, l'instabilité des complexes du zinc, nuisent à la précision des mesures et, en certains cas, ne permettent pas de donner une valeur, même approchée, des constantes de stabilité. L'amino 2-éthanol, le méthylamino 2-éthanol et le méthyl, éthylolamino 2-éthanol conduisent à des résultats cohérents.

Une solution mixte :

H_2SO_4 $\frac{10}{145}$ N

HA $\frac{80}{145}$ M

Zn^{++} $\frac{0,5}{145}$ M

est dosée par AH 2 M.

On trace pour chaque dosage les courbes comparatives établies en l'absence et en présence d'ion Zn (II). Les données expérimentales obtenues en l'absence d'ion métallique, mais dans les mêmes conditions de force ionique, servent à calculer $k^a_{AH_2^+}$.

Les courbes pH = f(v_{AE}) obtenues pour l'amino 2-éthanol se trouvent figure 28. Les deux courbes sont pratiquement superposées jusqu'au dosage de l'excès d'acide fort. Elles se séparent ensuite, mais de façon beaucoup moins nette qu'en présence d'ions Cu (II). Il y a probablement formation de complexes. On calcule

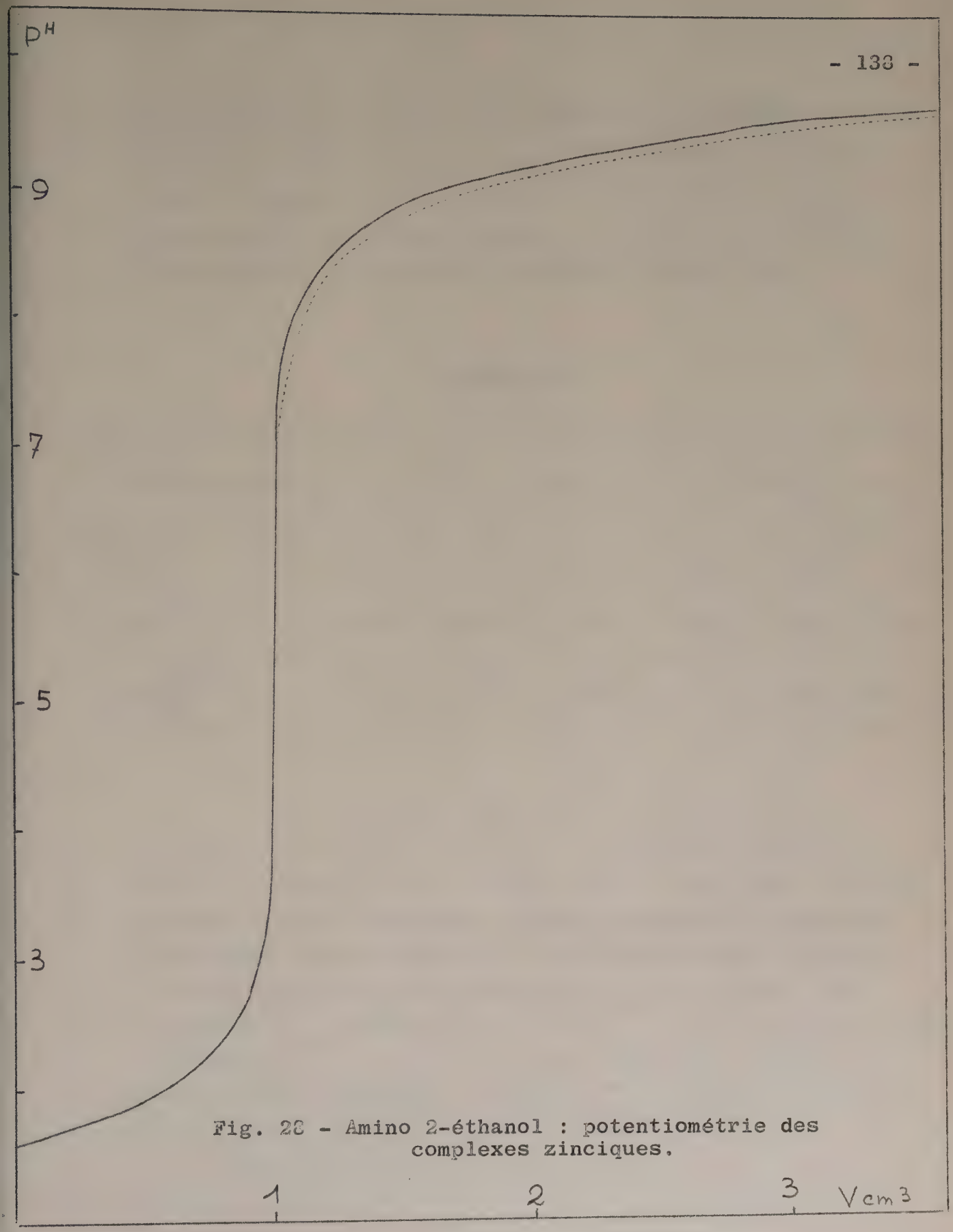


Fig. 28 - Amino 2-éthanol : potentiométrie des complexes zinciques.

les valeurs de la fonction de formation de BJERRUM et on peut en déduire qu'il se forme un complexe tétramminé (fig. 29). Le tableau XVI contient les résultats obtenus pour les constantes de stabilité des complexes zinciques polyamminés de l'amino 2-éthanol, ou méthylamino 2-éthanol et du méthyl, éthylolamino 2-éthanol (tableau XVI).

TABLEAU XVI

Amino-alcools	$pk_{NH_2^+}$	pk_1	pk_2	pk_3	pk_4	pk_4
$-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$	9,74	3,70	2,33	1,94	1,48	9,45
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}$	10,10	3,90	2,90	2,40	2,20	11,40
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\CH_3\end{smallmatrix}$	8,78	4,25	2,90	1,95	1,00	10,10

Ces résultats montrent que les constantes de stabilité des complexes zinciques tétramminés des amino-éthanols N-substitués se situent dans un tout autre ordre de grandeur que les constantes correspondantes des complexes cuivriques. Cette constatation est parfaitement en accord avec les classifications précédemment établies par MALEY et MELLOR[101], JOHNSTON et FREISER[102], ainsi que par IRVING et WILLIAMS[103]. On montrera plus loin que l'instabilité des complexes zinciques s'explique par le rôle et le nombre des électrons 3d entrant en jeu dans les liaisons.

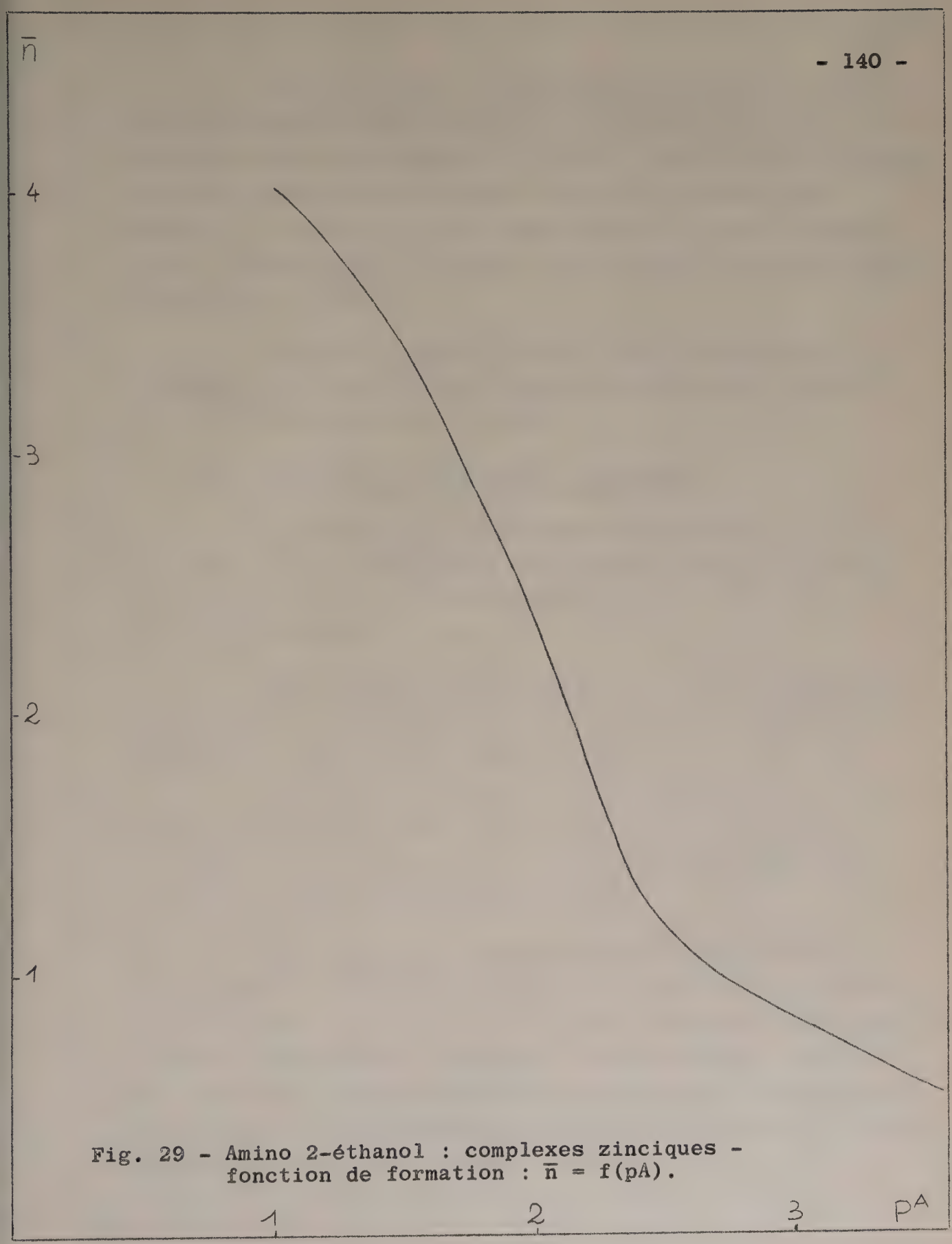


Fig. 29 - Amino 2-éthanol : complexes zinciques - fonction de formation : $\bar{n} = f(pA)$.

D'autre part, la comparaison des valeurs des quatre constantes montre que pk_1 est généralement très distinct des trois autres. Le méthyl, éthylolamino 2-éthanol présente quatre valeurs assez distinctes les unes des autres ; la valeur pk_4 est assez faible. On peut invoquer, soit l'encombrement stérique, soit le plus faible caractère basique de ce corps.

Retenons essentiellement que les complexes zinciques des amino-éthanols sont beaucoup moins stables que leurs homologues cuivriques.

III - STRUCTURE DES COMPLEXES ZINCIQUES :

L'apparition de complexes polyamminés dans la majorité des cas considérés est donc une cause d'analogie entre Cu (II) et Zn (II). Rappelons que Cu (II) est tétracoordiné-plan.

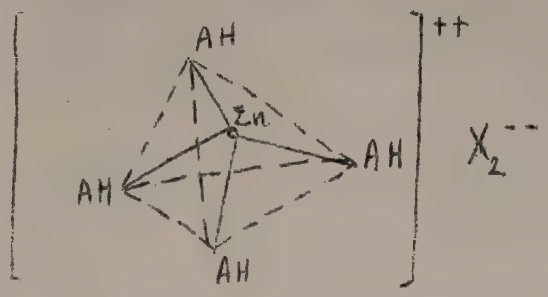
Les éléments du sous-groupe Zn, Cd, Hg possèdent deux électrons périphériques (n + 1) s et 18 électrons n. Avec pour chacun d'eux respectivement n = 3, 4, 5.

L'atome de zinc met en jeu des liaisons hybridées du type sp^3. Il est entouré par quatre atomes au sommet d'un tétraèdre, et légèrement plus proche de l'un des sommets que des trois autres.

Son nombre de coordination est fréquemment 4. Il peut être 6, et très exceptionnellement 5. Les complexes tétracoordinés sont en majeure partie ioniques et les complexes hexacoordinés surtout covalents. D'après MILLS et GOTT[104], les complexes tétracoordinés ont une structure tétraédrique et les liaisons des complexes hexacoordinés seraient dirigées vers les sommets d'un octaèdre régulier.

L'analogie avec les complexes cuivriques incite à proposer l'existence d'une liaison de coordination entre l'atome d'azote et l'ion zincique. Les molécules coordinantes sont monodentates. Dans le cas du diéthylolamino 2-éthanol, les groupements hydroxyle sont concernés.

On propose une structure tétraédrique de l'ion complexe



($X^- = \frac{1}{2}\ SO_4^{--}$, Cl^-, NO_3^-).

Les groupements hydroxyle seraient rejetés vers l'extérieur, polarisés par les molécules d'eau. Par analogie avec les complexes cuivriques, nous essaierons de vérifier qu'une modification peut apparaître dans cette répartition spatiale, lorsque les molécules de solvant sont moins polaires. La molécule tend alors à réduire son moment dipolaire en laissant se développer les attractions intra- ou intermoléculaires.

La seule différence entre les deux classes de composés métalliques semble provenir de la structure électronique propre à l'ion métallique, les amino-éthanols gardant un comportement identique.

IV - ETUDE EN MILIEU NON AQUEUX :

Le changement de solvant et en particulier la réduction du moment dipolaire modifie assez profondément le comportement des amino-alcools mis en présence d'un ion métallique. Cette constatation faite pour le Cu (II)

permettait d'établir le rôle joué dans ces conditions par le groupement hydroxyle et de conclure à une possible chélation. Ce phénomène pouvait-il être constaté également dans le cas de Zn (II) ?

Le méthanol, utilisé avec $CuCl_2$ avait eu l'avantage de nous donner des résultats sans ambiguïté, confirmés par ceux obtenus dans l'éthanol et l'acétone. $ZnCl_2$ est suffisamment soluble dans le méthanol.

Il est nécessaire de faire remarquer que la réponse de l'électrode de verre était nettement moins bonne qu'avec les ions Cu (II), spécialement en milieu alcalin. Aussi ne s'attachera-t-on pas à la rigueur des résultats expérimentaux, mais seulement à leur sens général.

Les dosages potentiométriques concernent une solution 0,3 M de $ZnCl_2$ dans le méthanol. On y ajoute AH pur. Dans le cas des substituants phénylés, la solution de Zn (II) est $\frac{10}{155}$ M. On titre par $CH_2OH-CH_2-N\langle^{X}_{R}$ 0,25 M dans le méthanol.

Bien que les résultats obtenus soient beaucoup moins nets que dans le cas du cuivre, on observe sur les courbes correspondant aux dosages :

- un point d'inflexion correspondant à l'addition d'une molécule d'AH pour un ion Zn (II).

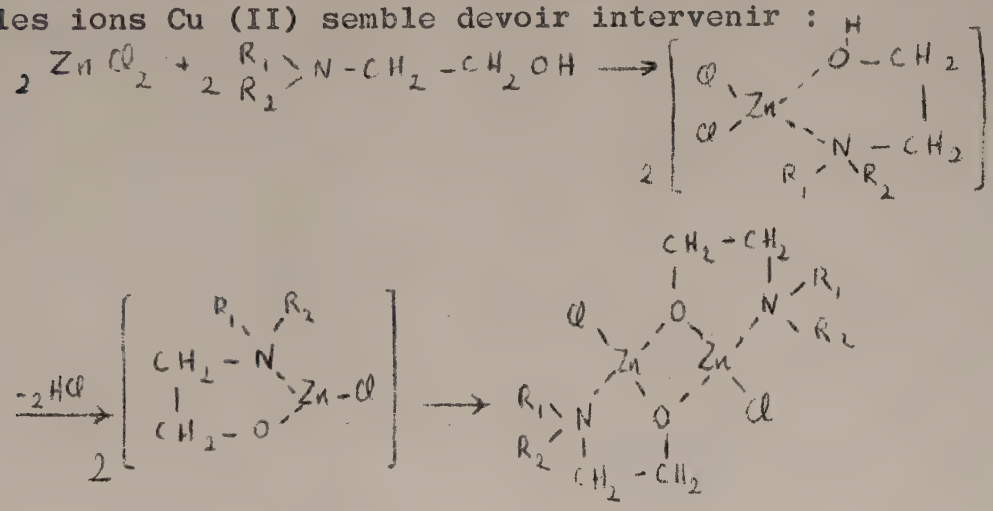
- Un second point d'inflexion lors de l'addition d'une seconde molécule d'AH.

Dans le cas des dérivés dialcoylsubstitués et des aminopolyols, on a pu séparer un précipité blanc.

Enfin, on ne peut faire aucune observation digne d'intérêt lorsqu'il s'agit des dérivés phénylés.

La courbe relative à l'amino 2-éthanol est tracée sur la figure 30.

HEIN et BEERSTECHER[3] avaient très brièvement suggéré la possibilité de formation d'alcoolates $Zn_2A_2Cl_2$. Un mécanisme de réaction analogue à celui proposé pour les ions Cu (II) semble devoir intervenir :



- Les amino-éthanols N-alcoylsubstitués sont susceptibles de chélation et conduisent à $Zn_2A_2Cl_2$.

- Les amino-éthanols N-phénylsubstitués ne donnent pas de complexes. Il paraît peu probable qu'une attraction s'exerce entre l'ion et le noyau aromatique.

V - STRUCTURE DES COMPLEXES ZINCIQUES SOLIDES :

Le tableau XVII groupe les divers composés isolés dans le méthanol.

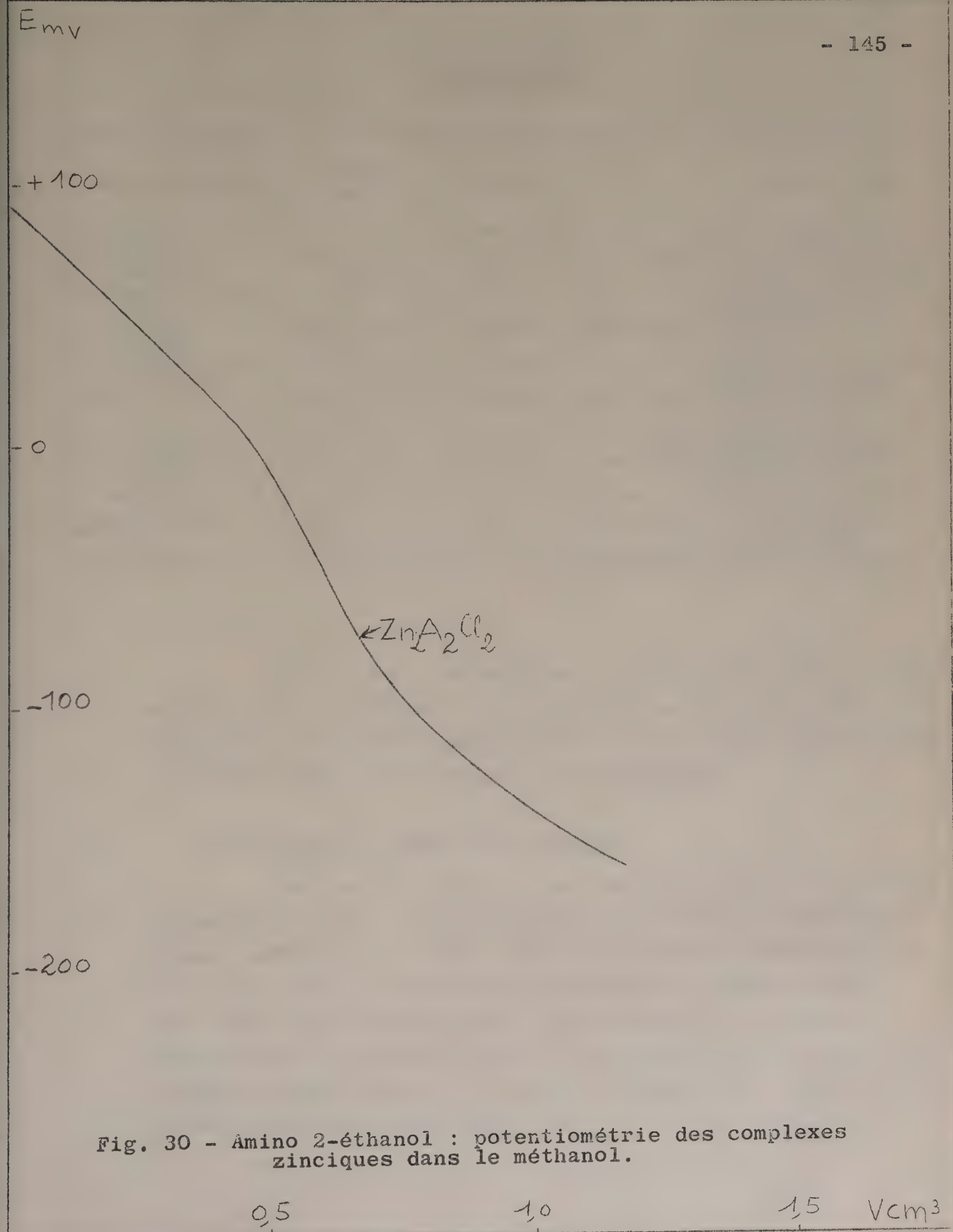


Fig. 30 - Amino 2-éthanol : potentiométrie des complexes zinciques dans le méthanol.

TABLEAU XVII

Amino-éthanols	Formule possible	Couleur	F(°C)	Solubilités
$-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$	$Zn_2A_2Cl_2$	blanc	d ← 230	Légèrement sol. acétone, benzène
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$	$Zn_2A_2Cl_2$	blanc	223-225	Légèrement sol. acétone
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\H\end{smallmatrix}$	$Zn_2A_2Cl_2$	blanc	177-178	Un peu soluble dans l'eau
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$	$Zn_2A_2Cl_2$	blanc	d ← 180	Un peu soluble dans l'eau
$-N\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\CH_3\end{smallmatrix}$	$Zn_2A_2Cl_2$	blanc	223-224	Un peu soluble dans l'eau

Comme pour les composés cuivriques solides, diverses méthodes ont été mises à contribution en vue d'élucider leur structure : la spectrographie Infra-Rouge et la microanalyse ont ainsi fourni de précieux renseignements.

a) - Spectrographie Infra-Rouge :

Une seule catégorie de spectres a pu être obtenue, les produits étant insolubles dans les solvants spectrographiques usuels. Il a donc fallu les examiner uniquement en dispersion dans le bromure de potassium, technique dont nous avons déjà souligné les inconvénients. Les mêmes précautions s'imposeront dans l'interprétation des spectres. De plus, aucune preuve n'a pu être obtenue pour les composés relatifs aux amino-polyols.

La seule conclusion sera que les composés de formule présumée $Zn_2(DMAE - H)_2Cl_2$ et $Zn_2(DEAE - H)_2Cl_2$ offrent un spectre exempt de bandes d'absorption ν OH. Quant aux trois derniers composés, la superposition des bandes ν OH des groupements hydroxyle non touchés par la chélation interdit une interprétation parallèle à la précédente.

b) - Microanalyse :

Les microanalyses quantitatives nous ont permis de comparer certaines valeurs expérimentales à celles calculées à partir de la formule proposée $Zn_2A_2Cl_2$. Les résultats du tableau XVIII semblent être en faveur de celle-ci.

L'accord étant en général bon, il nous paraît donc que les formules $Zn_2A_2Cl_2$ s'appliquent aux composés zinciques solides, comme précédemment les formules $Cu_2A_2Cl_2$ pour les chélates cuivriques. Un parallélisme étroit paraît donc exister entre complexes cuivriques et zinciques des amino 2-éthanols, que ce soit en milieux polaires cu non polaires.

TABLEAU XVIII

Amino-alcools	Eléments	% calculés	% trouvés
$-N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	C	25,42	24,42
	H	5,33	5,22
	N	7,41	6,97
$-N\begin{matrix}C_2H_4OH\\H\end{matrix}$	C	23,44	23,42
	H	4,92	4,99
	N	6,93	6,83
$-N\begin{matrix}C_2H_4OH\\CH_3\end{matrix}$	C	27,42	27,28
	H	5,52	5,53
	N	6,40	6,28

C - COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS COMPLEXES :

Cette comparaison qui ne s'adresse qu'aux amino-alcools N-substitués eux-mêmes et à leurs complexes zinciques et cuivriques, repose sur les caractéristiques de l'ion métallique, sur l'influence du solvant, les constantes de stabilité et l'indice de coordination des complexes.

En milieu aqueux, l'étude qualitative montre une assez grande similitude entre les complexes de Zn (II) et de Cu (II). Dans les deux cas, il se forme des complexes tétramminés, et plus rarement diamminés.

Les amino-alcools à substituant aromatique ne donnent aucun complexe.

Cette similitude apparente laisse la place à une plus nette différenciation lorsqu'on approfondit davantage la connaissance de chaque complexe.

Les constantes de stabilité des complexes tétramminés cuivriques $\left[Cu(AH)_4 \right]^{++}$ en solution aqueuse atteignent fréquemment 10^{-15} ou même 10^{-16}. Celles du zinc dépassent rarement 10^{-10}. Ces résultats sont en parfait accord avec les classifications effectuées par plusieurs auteurs[101 à 104]. Les complexes sont d'autant plus stables que les liaisons entre le métal et l'agent complexant sont moins polaires ; les liaisons par fusion d'orbitales d répondent à cette exigence. Dans le cas de Zn (II), les orbitales d ne sont pratiquement pas concernées. On serait ainsi tenté de rejeter la cause de la différenciation sur le seul ion métallique, en conservant au complexant un rôle commun aux deux cas.

Il paraît indispensable d'invoquer la théorie du champ cristallin de BETHE[105], mentionné dans l'ouvrage de BASOLO et PEARSON[106] et récemment développée par G. THOMAS[107] lors de l'étude de picolates métalliques. Signalons seulement que, dans le champ électrostatique développé par les anions ou dipôles entourant l'ion métallique, il y a différenciation entre les cinq orbitales d. Les niveaux d'énergie sont différents. Les orbitales orientées en direction des dipôles sont à un niveau énergétique supérieur à celles occupant une position plus éloignée. Des électrons d remplissant préférentiellement les niveaux inférieurs pourront stabiliser le système, ce qui se traduira par un gain d'énergie de liaison, qu'on nomme

énergie de stabilisation du champ cristallin. Les complexes zinciques sp^3 doivent ainsi posséder une stabilité inférieure à celle des complexes cuivriques dsp^2.

À cette répartition électronique se rattachent également la structure carrée plane des complexes cuivriques et la structure tétraédrique des complexes zinciques. Une éventuelle répartition tétraédrique des complexes cuivriques est infirmée par la grande différence des constantes de stabilité, résultant elle-même de la répartition dsp^2, alors que l'hybridation sp^3 domine dans le cas de Zn (II).

Il semble qu'il soit plus difficile d'établir les différenciations exposées précédemment, lorsque la polarité du solvant diminue. Par contre, la comparaison des complexes obtenus dans différents solvants met en relief l'influence du milieu sur la structure du "complexant". En l'absence de données numériques formelles, (ce qui n'était pas le cas en milieu aqueux), on a surtout cherché à caractériser les chélates formés en milieu organique.

CONCLUSION

Les propriétés générales des amino-éthanols, mises en évidence, ont permis de dégager une classification des produits d'après les substituants et la polarité des solvants. De semblables différenciations se sont manifestées lors de l'étude des complexes métalliques cuivriques et zinciques. Il paraît utile de faire le point en effectuant une brève comparaison avec les amines et les amino-acides correspondants.

Les amino-éthanols N-substitués possèdent des propriétés relatives à la nature de leurs substituants. La basicité de leur fonction amine en est plus ou moins perturbée. Le groupement phényle en particulier est de nature à affaiblir très sensiblement celle-ci, ce qui ne manquera pas d'influencer le comportement général des composés de cette classe. L'affaiblissement de polarité du solvant se répercute aussi sur les propriétés acido-basiques des amino-alcools ; des variations de structure peuvent en être déduites. Quant à la mobilité du proton libérable par le groupement hydroxyle alcoolique, elle est moins sérieusement affectée par le changement de constante diélectrique du milieu. En milieu faiblement polaire, les amino-alcools à substituants aliphatiques tendent à former des liaisons hydrogène inter- ou intra-moléculaires, alors qu'en milieu polaire, ces phénomènes ne se manifestent que dans le cadre d'une interaction solvant-soluté, tendance que leurs homologues phényl-substitués ne suivent pas dans le premier cas.

Les amino-éthanols à substituants aliphatiques peuvent se lier à des ions métalliques (cuivre, zinc) pour former des complexes ; en milieu aqueux, la coordination n'intéresse que le groupement amine ; en milieu organique, il y a formation de chélates solubles et insolubles. Les techniques micro-analytiques et spectrographiques Infra-Rouge ont confirmé la participation du groupement hydroxyle alcoolique qui perd son proton. Les amino-éthanols à substituant aromatique ne font preuve d'aucune activité dans les divers solvants envisagés, confirmant le rôle inhibiteur du groupement phényle.

Comparaison avec les amines :

Les amino-alcools offrent certaines analogies avec les amines correspondantes ; ce parallélisme apparaît en milieu aqueux, si l'on considère les propriétés complexantes des deux classes de composés. Amines et amino-alcools aliphatiques donnent lieu, en présence d'ions métalliques (Cu (II) et Zn (II) à la formation de complexes polyamminés ; dans l'un et l'autre cas, la coordination se fait par le groupement amine. Cependant, selon KIRSON[2], les complexes des amino-alcools sont plus stables que ceux des amines.

Les constantes d'ionisation relatives à l'acide conjugué au groupement amine traduisent une activité plus grande dans le cas des amino-alcools. C'est ce qu'indiquent les résultats de G. GIRAULT-VEXLEARSCHI[108] et les nôtres[109]. A titre d'exemple, nous donnons certaines valeurs numériques comparatives dans le tableau XIX :

TABLEAU XIX

$pk^a_{AH_2^+}$ de quelques amino-alcools et amines correspondants

$CH_2OH-CH_2-N(H)(H)$	9,50	$CH_3-CH_2-N(H)(H)$	10,67
$CH_2OH-CH_2-N(C_2H_5)(H)$	9,85	$CH_3-CH_2-N(C_2H_5)(H)$	10,98
$CH_2OH-CH_2-N(C_2H_5)(C_2H_5)$	9,80	$CH_3-CH_2-N(C_2H_5)(C_2H_5)$	10,80

Les mêmes variations de $pk^a_{AH_2^+}$ se retrouvent dans les deux classes de composés. L'azote du groupement amine de l'amino-alcool est un moins bon donneur d'électrons que celui de l'amine. Les ions Cu (II) donnent cependant des complexes plus stables en présence des amino-alcools aliphatiques. Il semblerait donc y avoir une influence secondaire due peut-être au groupement hydroxyle. Cette influence devient certaine dans le cas du diéthylolamino 2-éthanol, porteur de trois fonctions alcool. Des configurations spatiales nouvelles peuvent apparaître, à la suite de telles sollicitations internes, tout comme elles découlent d'influences externes touchant à la polarité du milieu. Ce phénomène n'intervient pas chez les amines.

Comparaison avec les amino-acides :

Qualitativement, les deux classes de composés sont comparables. Les uns et les autres portent un groupement acide et un groupement basique. L'interaction entre ces deux groupements est indubitable chez les amino-acides. Certains amino-acides peuvent être représentés sous une forme dipolaire

$$^{-}OOC - R - NH_3^{+}$$

Quantitativement, la comparaison entre amino-acides et amino-alcools est plus problématique. Les acidités relatives des fonctions acide et alcool ne se situent plus dans les mêmes domaines de valeurs. Les amino-acides sont susceptibles de donner naissance, en présence d'ions métalliques, à des chélates, et ceci, même lorsque la polarité expérieure est grande, ce qui est le cas du milieu aqueux. Au contraire, les amino-alcools aliphatiques ne donnent lieu à la formation de chélates qu'en milieu à polarité plus modérée, précisément où ils sont capables en quelque sorte de se replier sur eux-mêmes, et en particulier lorsque leurs groupements fonctionnels ne sont plus aussi intensément attirés par le solvant.

En résumé, les amino-alcools sembleraient occuper une position intermédiaire entre celles des deux classes de composés auxquels nous venons de les opposer successivement : les amines et les amino-acides. L'intérêt de leur étude est grand, si l'on considère leur variété de comportement et leurs structures multiformes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.J. FLANNERY, B. KE, M.W. GRIEB, D. TRIVICH — J. amer. chem. Soc. (1955) 77 2996

(2) B. KIRSON — Bull. Soc. chim. (1959) 1926

(3) F. HEIN et W. BEERSTECHER — Z. anorg. allg. Chem. (1955) 282 93

(4) J.C. PARIAUD et C. TISSIER — J. Chim. phys. (1957) 54 533

(5) J.C. PARIAUD et L. AVEDIKIAN — C.R. Acad. Sci. (1959) 249 1222

(6) C. TISSIER — Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Université de Clermont-Fd (1961)

(7) S. GLASSTONE et A. SCHRAM — J. Amer. chem. Soc. (1947) 69 1213

(8) R.G. BATES et H.B. HETZER — J. Phys. Chem. (1961) 65, 667

(9) Handbook of Chemistry and Physics Chemical Rubber Publishing Co Cleveland 38e édition (1956) pp. 890-891, 912-915, 1196-1197

(10) V. GRIGNARD — Traité de Chimie Organique Ed. Masson, Paris (1941) XII

(11) R.P. BELL — The proton in Chemistry Cornell University Press New-York (1959) 44

(12) M. DOLE — L'électrode de verre traduit par L. GIRAUT-ERLER Dunod, Paris, (1952) 137

(13)	E.R. SMITH et R.G. BATES	C.R. de la 15e conférence de l'Union Internationale de Chimie, Amsterdam	(1949)		118
(14)	J. BJERRUM	Metal ammine formation in aqueous solution, P. Haase and Son Copenhagen	(1941)		
(15)	J.P. MOREL, P. SEGUELA et J.C. PARIAUD	C.R. Acad. Sci.	(1961)	253	1326
(16)	R. ARNAUD et J.C. PARIAUD	Travaux à publier			
(17)	H.S. HARNED et L.D. FALLON	J. amer. chem. Soc.	(1939)	61	2374
(18)	B. GUTBEZAHL et B. GRÜNWALD	J. amer. chem. Soc.	(1953)	75	565
(19)	H.S. HARNED et B.B. OWEN	The physical Chemistry of electrolytic solutions Reinhold Publishing Co New-York, 3e Ed.	(1958)		715
(20)	IZMAILOV et ZABARA	Zh. fiz. Khim.	(1946)	20	165
(21)	D. FEAKINS et C.M. FRENCH	J. chem. Soc.	(1956)		3168
(22)	J.P. MOREL et J.C. PARIAUD	C.R. Acad. Sci.	(1961)	253	1442
(23)	BUTLER et ROBERTSON	Proc. Roy. Soc.	(1929)	125 A	694
(24)	H.S. HARNED et R.W. EHLERS	J. amer. chem. Soc.	(1932)	54	1350
(25)	H.S. HARNED et CALMON	J. amer. chem. Soc.	(1939)	61	1491
(26)	H.S. HARNED et D.S. ALLEN	J. phys. Chem.	(1954)	58	191
(27)	H. TANIGUCHI et G.J. JANZ	J. phys. Chem.	(1957)	61	688

(28)	P. SEGUELA et J.C. PARIAUD	C.R. Acad. Sci.	(1961)	253	1565
(29)	CARMODY	Rapporté par DOLE (loc.cit)			
(30)	A.E. REMICK	Electronic Interpretations of organic Chemistry Wiley, New-York, 2e Ed. (1949)			
(31)	C.K. INGOLD	Structure and mechanism in organic Chemistry Cornell University Press New-York	(1953)		
(32)	H.C. BROWN	Science	(1946)	109	385
(33)	H.C. BROWN, H. BARTHOLOMAY Jr et M.D. TAYLOR	J. amer. chem. Soc.	(1944)	66	435
(34)	R.P. BELL et A.F. TROTMAN-DICKENSON	J. chem. Soc.	(1949)		1286
(35)	R.P. BELL et J.W. BAYLES	J. chem. Soc.	(1952)		1528
(36)	R.G. PEARSON et F.V. WILLIAMS	J. amer. chem. Soc.	(1952)	74	1894
(37)	C. SABATIER	Diplôme-ès-Sciences Physiques Université de Clermont-Fd (1960)			
(38)	W.F.K. WYNNE-JONES	Proc. Roy. Soc.	(1933)	A 140	440
(39)	P. SOUCHAY et R. SCHAAL	Bull. Soc. chim.	(1950)		819
(40)	R. SCHAAL	J. Chim. phys.	(1955)	52	719
(41)	H.J. MÜLLER	Ann. Chim.	(1937	8	143
(42)	H.S. HARNED et B.B. OWEN	The physical Chemistry of electrolytic solutions Reinhold Publishing Co New-York, 3e Ed.	(1958)		638
(43)	F. MASURE et R. SCHAAL	Bull. Soc. chim.	(1956)		1138

(44)	L.P. HAMMETT et A.J. DEYRUP	J. amer. chem. Soc.	(1932)	54	4239
(45)	R. SCHAAL	J. Chim. phys.	(1955)	52	784
(46)	BALDWIN	Proc. Roy. Soc.	(1937)	A 162	228
(47)	W.K. Mc EWEN	J. amer. chem. Soc.	(1936)	58	1124
(48)	J.B. CONANT et G.W. WHELAND	J. amer. chem. Soc	(1932)	54	1212
(49)	A. UNMACK	Z. phys. Chem.	(1928)	133	45
(50)	PATTERSON et TAYLOR	J. chem. Soc.	(1905)	87	122
(51)	N. SHEPPARD	dans "Hydrogen Bonding" Ljubljana Symposium, par D. HADZI et H.W. THOMPSON Pergamon Press	(1959)	pp 85-105	
(52)	A.P. BUSWELL, J.R. DOWNING et W.H. RODEBUSH	J. amer. chem. Soc.	(1939)	61	3252
(53)	E.D. BERGMANN, E. GIL-AV et S. PINCHAS	J. amer. chem. Soc.	(1953)	77	68
(54)	G.E. HILBERT, D.R. WULF S.B. HENDRICKS et U. LIDDELL	Nature	(1935)	135	147
(55)	M. ST.C. FLETT	Spectrochim. Acta	(1957)	10	21
(56)	W.S. FYFE	J. chem. Phys.	(1953)	21	2
(57)	COGGESHALL et SAIER	J. amer. chem. Soc. rapporté par L.J. BELLAMY "The Infrared Spectra of complex molecules" Methnen, London	(1951) (1956)	73	5414
(58)	K.L. WOLF	Z. phys. Chem.	(1937)	36	237
(59)	J.N. PEARCE et L.F. BERHENKE	J. phys. Chem.	(1935)	39	1005

(60)	K. SCHWABE, W. GRAICHEN et D. SPIETHOFF	Z. phys. Chemie (Frankfurt)	(1959)	20	68
(61)	L.G. WESSON	Table of Electric Dipole Moments, The Technology Press Massachussets Institute of Technology	(1948)		
(62)	J.C. DUFF et E.H. STEER	J. chem. Soc.	(1932)		1861
(63)	L.A. NIKOLAEV	Vestnik, Moskov Univ.	(1947)	6	115
(64)	J.M. BOLLING et J.L. HALL	J. amer. chem. Soc.	(1953	75	3953
(65)	M. GIBAUD	C.R. Acad. Sci.	(1954)	238	1127
(66)	Z., T. et A. FOLDI	Chem. and Ind.	(1955)	41	1297
(67)	R.S. SUBRAHMANYA	Proc. Indian Acad. Sci.	(1957)	46 A	377
(68)	J.L. HALL et W.E. DEAN	Proc. West. Va. Acad. Sci.	(1957-8)	29-30	147
(69)	C.R. BERTSCH, B.P. BLOCK et W.C. FERNELIUS	J. phys. Chem.	(1958)	62	503
(70)	B. KIRSON	Bull. Res. Connc. Israël	(1959)	A 8	123
(71)	P.K. MIGAL et A.N. PUSHNYAK	Zhur. neorg. Khim.	(1959)	4	1336
(72)	L. COCKERELL et H.F. WALTON	J. phys. Chem.	(1962)	66	75
(73)	WERNER	Ber.	(1907)	40	4444
(74)	DUBSKY, TESARIK et OKAK	Coll. czech. chem. Comm.	(1930)	2	266
(75)	BINDER	Ann. Chim.	(1936)	5	337
(76)	J. HEYROVSKY et D. ILKOVIC	Coll. czech. chem. Comm.	(1935)	7	198

(77)	J.J. LINGANE	Chem. Rev.	(1941)	29	1
(78)	P. JOB	Ann. Chim.	(1928)	9	113
(79)	P. JOB	Ann. Chim.	(1936)	6	97
(80)	M.A. LOSHKAREV et M.G. DIKOVA	Udrain. Khim. Zhur.	(1956)	22	457
(81)	W.C. VOSBURGH et G.R. COOPER	J. amer. chem. Soc.	(1941)	63	437
(82)	S. PRASAD et P.D. SHARMA	J. proc. Inst. Chemists	(1958)	30	249
(83)	L. PAULING	La Nature de la liaison chimique Presses Universitaires de France, Paris	(1949)		106
(84)	B.P. BLOCK	dans J.C. BAILAR The Chemistry of the coordination compounds Reinhold Publishing Co	(1956)		370
(85)	I.A. KORSHUNOV et N.I. MALYUGINA	Zhm. obshch. Khim.	(1950)	20	402
(86)	C.G. SPIKE et R.W. PARRY	J. amer. chem. Soc.	(1953)	75	2726
(87)	J.T. EDSALL et coll.	J. amer. chem. Soc.	(1954)	76	3054
(88)	F. GARELLI	Atti Accad. Sci. Torino Cl. Sci. fis. mat. nat.	(1933)	68	398
(89)	A. TETTAMANZI et B. CARLI	Gazz. chim. ital.	(1933)	63	556
(90)	F. GARELLI et A. TETTAMANZI	Gazz. chim. ital.	(1933)	63	566
(91)	W. HIEBER et E. LEVY	Z. anorg. allg. Chem.	(1934)	219	225
(92)	W. HIEBER et E. LEVY	Ann. Chem.	(1932)	500	14
(93)	H. BRINTZINGER et B. HESSE	Z. annorg. allg. Chem.	(1944)	252	293
(94)	V.V. UDOVENKO et L.P. ALEXANDROVA	Sb. Statei pv DKN AN SSSR	(1953)	STR	1120

(95)	W. LUZ, S. FALLOB et H. ERLENMEYER	Helv. chim. Acta	(1955)	38	1114
(96)	V.V. UDOVENKO et M.V. ARTEMENKO	Zhur. neorg. Khim.	(1959)	4	352-5
(97)	J.E. PRUE et G. SCHWARZENVACH	Helv. chim. Acta	(1950)	33	995
(98)	G.A. CARLSON, J.P. Mc REYNOLDS et F.H. VERHOEK	J. amer. chem. Soc.	(1945)	67	1334
(99)	I.M. KOLTHOFF, D.L. LEUSSING et T.S. LEE	J. amer. chem. Soc.	(1951)	73	390
(100)	L. MALEY et D.P. MELLOR	Nature	(1947) (1948)	159 161	370 436
(101)	L. MALEY et D.P. MELLOR	Austr. J. Sci. Research	(1949)	2 A	92
(102)	W.D. JOHNSTON et H. FREISER	J. amer. chem. Soc.	(1952)	74	5239
(103)	H. IRVING et R.J.P. WILLIAMS	Nature	(1948)	162	746
(104)	MILLS et GOTT	J. chem. Soc.	(1926)		3121
(105)	H. BETHE	Ann. Physik.	(1929)	3	133
(106)	F. BASOLO et R.G. PEARSON	Mechanics of inorganic Reactions Wiley and Sons, New-York (1958)			
(107)	G. THOMAS	Thèse de Doctorat-ès-Sciences Université de Lyon	(1960)		
(108)	G. GIRAULT-VEXLEARSCHI	Bull. Soc. chim.	(1956)		577
(109)	G. DOUHERET et J.C. PARIAUD	J. Chim. phys.	(1962)	59	1013

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - LES AMINO 2-ETHANOLS N-SUBSTITUES 4

A - GENERALITES 4

B - CONSTANTES D'IONISATION 10

I - Fonction amine 10

Méthodes potentiométriques :

a) - En milieu aqueux 12

b) - En milieux hydroorganiques 17

Résultats 23

Interprétation des résultats :

a) - Rôle des substituants 29

b) - Influence du solvant 32

II - Fonction alcool 41

a) - En milieu polaire 42

1) - Cryométrie dans l'eutectique eau-nitrate de potassium ... 42

2) - Spectrophotométrie U.V. en milieu eau-éthylènediamine . 46

b) - En milieu non polaire 52

c) - Comparaison entre milieux polaire et non polaire 55

C - SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE 57

a) - Généralités 57

b) - Résultats 59

c) - Partie expérimentale 60

d) - Conclusions :

En milieu non polaire 69

En milieu acétonique 71

D - CRYOMETRIE 73
En milieu non polaire 77
En milieu aqueux 79

E - MOMENTS DIPOLAIRES 81

F - CONCLUSION 87

CHAPITRE II - COMPLEXES METALLIQUES DES AMINO-ETHANOLS N-SUBSTITUES 89

A - COMPLEXES CUIVRIQUES 89
I - Etude qualitative en milieu aqueux ... 89
a) - Potentiométrie 89
b) - Polarographie 94
c) - Spectrophotométrie 96

II - Etude quantitative en milieu aqueux .. 100
Fonction de formation 100
Résultats 103

III - Structure des complexes cuivriques ... 108

IV - En milieux non aqueux 114
a) - Potentiométrie dans le méthanol anhydre 116
b) - Potentiométrie dans le mélange azéotrope éthanol-eau 121
c) - Potentiométrie dans l'acétone ... 123

V - Structure des complexes cuivriques solides 125
a) - Spectrographie Infra-Rouge :
1) - Spectres en solution 125
2) - Spectres dans KBr 127
b) - Microanalyse 131
c) - Cryométrie 131

B - COMPLEXES ZINCIQUES 134
I - Etude qualitative en milieu aqueux ... 134
II - Etude quantitative en milieu aqueux .. 137
III - Structure des complexes zinciques 141
IV - Etude en milieu non aqueux 142
V - Structure des complexes zinciques solides 144
a) - Spectrographie I.R. 146
b) - Microanalyse 147

C - COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS COMPLEXES 148

CONCLUSION 151

BIBLIOGRAPHIE 155

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA RADIOACTIVITE RESULTANT DU RATTACHEMENT DES ELECTRONS AUX ATOMES

VU et APPROUVE,
Clermont-Ferrand, le 13 Mai 1963
Le Doyen

P. REMY

Vu et Permis d'imprimer, n° 23/63
Clermont-Ferrand, le 16 Mai 1963
Le Recteur :

E. LAPALUS